

# **Katalytische Carbonylierungsreaktionen als nachhaltiger Zugang zu technisch interessanten Kohlendäurederivaten: Reaktionsmechanismen und Katalyse**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Marcus Harrer**  
aus Traunstein

Marburg 2012



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2009 bis August 2012 unter Leitung von Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180)  
als Dissertation angenommen am: 20.09.2012

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Seubert

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2012





## **Meiner Familie**



## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die interessante Themenstellung, die Unterstützung, die Anregungen aber auch für das mir entgegen gebrachte Vertrauen.

Prof. Dr. Andreas Seubert möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens herzlich danken. Ebenso danke ich Prof. Dr. Ulrich Koert dafür, als Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Dem gesamten Arbeitskreis Sundermeyer danke ich für die gemeinsam verbrachten Jahre. Neben der guten Atmosphäre und einer hervorragenden Zusammenarbeit herrschte immer eine uneingeschränkte Hilfsbereitschaft. Hierfür vielen Dank.

Besonders bei Wolf Schorn und Fabian Schröder bedanke ich mich für die gewissenhafte Durchsicht meines Manuskripts. Ebenso bedanke ich mich bei Fabian Schröder und Benjamin Oelkers für die zahlreichen Hilfestellungen beim Lösen von komplizierten Kristallstrukturen. Zudem danke ich Michael Elfferding für das Lösen der ersten Kristallstrukturen dieser Arbeit. Christian Prinzisky danke ich für die Unterstützung bei Aufnahme und Auswertung eines Cyclovoltammogramms.

Jennifer Kamm danke ich ebenso wie allen Studenten, mit denen ich im Rahmen von interessanten Vertiefungen bzw. Forschungsprojekten zusammenarbeiten durfte. Durch ihre stets motivierte und tatkräftige Mitwirkung haben sie die vorliegende Arbeit zusätzlich bereichert.

Allen Mitarbeitern der zentralen Serviceabteilungen und Werkstätten des Fachbereichs Chemie möchte ich für die hervorragende Arbeit und die stets entgegenkommende Art ein herzliches Dankeschön aussprechen. Darüber hinaus danke ich Anne Kaster aus der AG Thauer am MPI Marburg für die Ermöglichung von GC/RGD-Messungen. Bei Günther Thiele bedanke ich mich für die Durchführung von Feststoff-NMR-Untersuchungen und seine Unterstützung bei deren Interpretation.

Bei Dr. Thomas Müller sowie Dr. Sait Elmas vom CAT Catalytic Center an der RWTH Aachen bedanke ich mich für produktive Zusammenarbeit im Rahmen einer Kooperation sowie für die Ermöglichung eines zweiwöchigen Forschungsaufenthalts für High-Pressure-Online-ATR-IR-Untersuchungen.

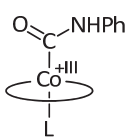
## Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
Ad	1-Adamantyl
AN	Anilin
anthraphen	<i>N,N'</i> -Bis(1-hydroxyanthrachinoly)- <i>o</i> -phenylendiamin
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
Ar	Aryl
BAr <sup>F</sup>	<i>Tetrakis</i> (pentafluorophenyl)borat
babcd	<sup>n</sup> Butylamino-bis(chinolin-5,8-dion)
babhq	<sup>n</sup> Butylamino-bis(8-hydroxychinolin)
bipy	2,2'-Bipyridin
bpphen	2,9-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin
Bu	Butyl
cCHC	zyklisches Cyclohexencarbonat
CHO	Cyclohexenoxid
cPC	zyklisches Propylencarbonat
Cy	Cyclohexyl
chel	Chelatligand
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	Dimethylformamid
DMOP	2,2-Dimethoxypropan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNT	2,4-Dinitrotoluol
DPC	Diphenylcarbonat
DPU	<i>N,N'</i> -Diphenylharnstoff
eq	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
FV	Feinvakuum
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HMDS	Hexamethyldisilazid
HR	<i>high resolution</i>
IR	Infrarotspektroskopie
L	Neutralligand
M	Metall
mabhq	Methyl-bis(8-hydroxychinolin)amin
mbhq	Methylen-bis(8-hydroxychinolin)

MDI	Methyldiphenyldiisocyanat
Me	Methyl
Me <sub>2</sub> (bpphen)	2,9-Bis(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin
MPC	Methyl- <i>N</i> -phenylcarbammat
MS	Massenspektrometrie
nbhq	Nonyliden-bis(8-hydroxychinolin)
NHE	Standard-Wasserstoffelektrode
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
NB	Nitrobenzol
neoc	Neocuproin, 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
pCHC	Polycyclohexencarbonat
phen	1,10-Phenanthrolin
PO	Propylenoxid
PPNCl	Bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumchlorid
PTK	Phasentransferkatalysator
PTS	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
salen	<i>N,N'</i> -Ethylen-bis(salicylimin)
salophen	<i>N,N'</i> - <i>o</i> -Phenylene-bis(salicylimin)
sbhq	Bis(8-hydroxychinolyl)sulfon
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAC	Tetrabutylammoniumchlorid
tbhq	Bis(8-hydroxychinolyl)thioether
TDA	2,4-Toluylendiamin
TDI	2,4-Toluoldiisocyanat
TDU	2,4-Toluol-di(methylurethan)
TFSA	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
tmb	2,4,6-Trimethylbenzoat
TMPhen	3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin
TOF	<i>turnover frequency</i>
TON	<i>turnover number</i>
Ts	Tosyl
vgl.	vergleiche

## Erläuterungen zur allgemeinen Formatierung

<b>1, 2, 3...</b>	fortlaufende Nummerierung für primär thematisierte Verbindungen
<b>I, II, III...</b>	Kennzeichnung von Reaktionsschritten im jeweiligen Katalysezyklus
<b>a, b, c...</b>	Kennzeichnung verschiedener Verbindungstypen (bspw. Cobalt-Carbamoylkomplexe mit unterschiedlichem Chelatliganden)
<b>[1], [2-3] ...</b>	Literaturverweise
<b>KAPITÄLCHEN</b>	Personen und Firmen
<i>kursiv</i>	fremdsprachliche Begriffe
<b>DMSO, dmsO</b>	Nicht koordinierte Lösungsmittel werden mit Großbuchstaben abgekürzt, koordinierte mit Kleinbuchstaben



In Abbildungen allgemein verwendete Notation, wobei der jeweilige Chelatligand elliptisch dargestellt wird.

Die untersuchten Cobalt(III)-Verbindungen mit einem dianionischen tetradentaten Chelatliganden sowie einem monoanionischen Liganden weisen in der Regel einen weiteren Neutralliganden L (meist ein Lösungsmittel) auf. Dieser wird in den jeweiligen Abbildungen nur dann spezifiziert, wenn dies für die Reaktionsdurchführung oder Untersuchung der Reaktivität relevant ist. Statt der Koordination eines Neutralliganden ist auch eine Dimerisierung zweier Cobalt(III)-Komplexe, jeweils durch Koordination eines phenolischen Ligandsauerstoffatoms des Nachbarmoleküls, möglich, was jedoch gleichbedeutend symbolisiert ist.

IUPAC schlägt als systematische Nomenklatur für anionische Liganden die Endung -ido vor. Dementsprechend wird beispielsweise  $\text{Cl}^-$  als Chlorido,  $\text{I}^-$  als Iodido usw. bezeichnet. In dieser Arbeit wird dagegen durchgängig die allgemein gängige Nomenklatur, nach der  $\text{Cl}^-$  als Chloro,  $\text{I}^-$  als Iodo usw. bezeichnet wird, verwendet. Eine Übersicht über die verschiedenen systematischen und deren zugehörigen alternativen Ligandbezeichnungen gibt *Pure and Applied Chemistry* **1999**, 71, 1557–1585.

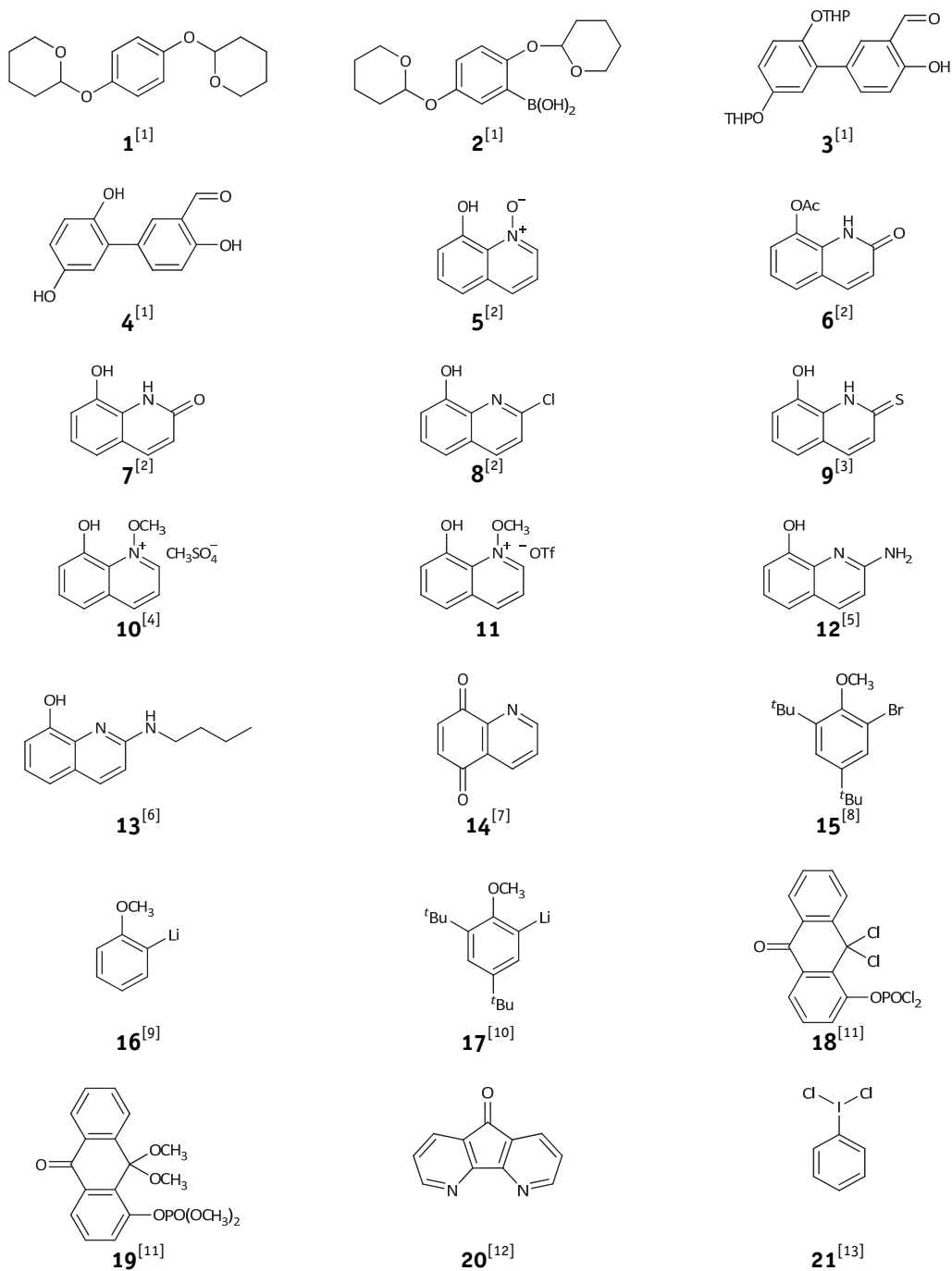
Alle Kristallstrukturen sind als Moleküldarstellung im ORTEP-Stil abgebildet, wobei die Rotationsellipsoide bei einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% abgeschnitten sind. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind bis auf wenige Ausnahmen nicht gezeigt.

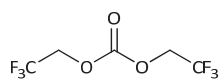
Die im experimentellen Teil verwendeten spektroskopischen Abkürzungen sind in Abschnitt 6 separat aufgeführt.

## Verbindungsverzeichnis

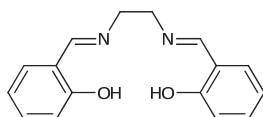
Nachfolgende Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Literaturbekannte Verbindungen sind mit einer entsprechenden Referenz gekennzeichnet. Mittels Röntgendiffraktometrie strukturell charakterisierte Verbindungen sind mit \* markiert. Die zugehörigen Strukturdaten sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen.

### Organische Verbindungen und Liganden

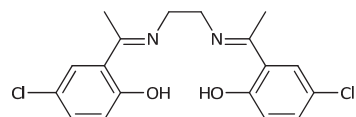




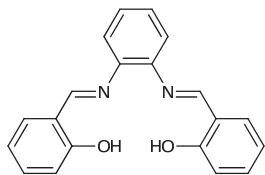
**22**<sup>[14]</sup>



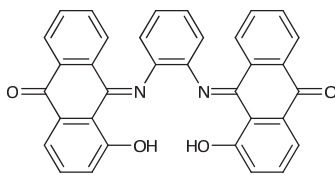
**23**<sup>[15]</sup>  
H<sub>2</sub>(salen)



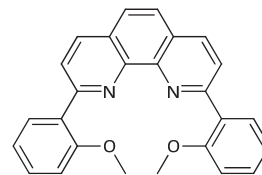
**24**<sup>[16]</sup>  
H<sub>2</sub>( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)



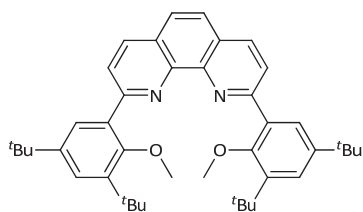
**25**<sup>[17]</sup>  
H<sub>2</sub>(salophen)



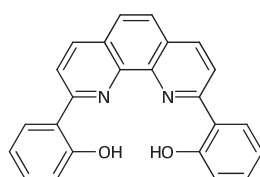
**26**<sup>[18]</sup>  
H<sub>2</sub>(anthraphen)



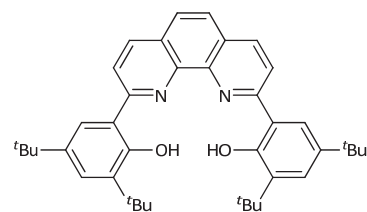
**27**<sup>[19]</sup>  
Me<sub>2</sub>(bpphen)



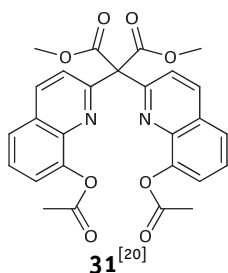
**28**  
Me<sub>2</sub>(*b*-<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>-*p*phen)



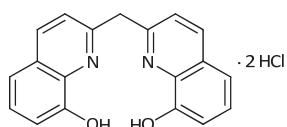
**29**<sup>[19]</sup>  
H<sub>2</sub>(bpphen)



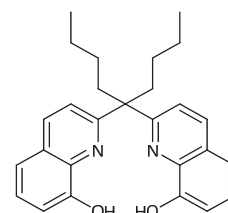
**30**  
H<sub>2</sub>(*b*-<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>-*p*phen)



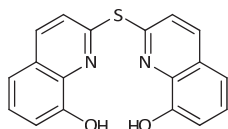
**31**<sup>[20]</sup>



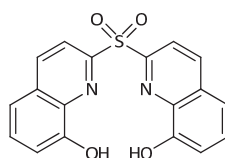
**32**<sup>[20]</sup>  
H<sub>2</sub>(mbhq)



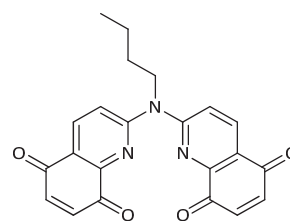
**33**  
H<sub>2</sub>(nbhq)



**34**<sup>[3]</sup>  
H<sub>2</sub>(tbhq)

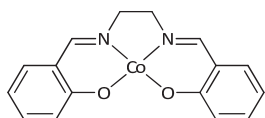


**35**  
H<sub>2</sub>(sbhq)

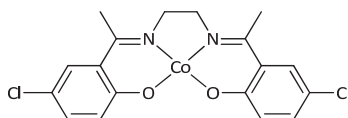


**36**  
babcd

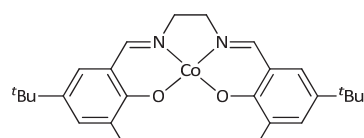
## Cobalt(II)-Komplexe



**37**<sup>\*, [15]</sup>  
[Co(salen)]

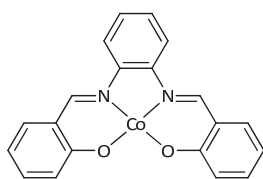


**38**<sup>\*, [21]</sup>  
[Co( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)]

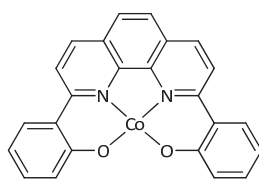


**39**<sup>[22]</sup>  
[Co(*o,p*-<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>-salen)]

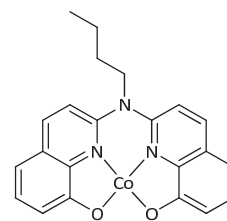




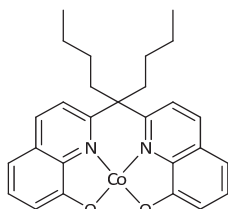
**40**<sup>[17]</sup>  
[Co(salophen)]



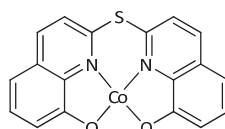
**41**<sup>[19]</sup>  
[Co(bpphen)]



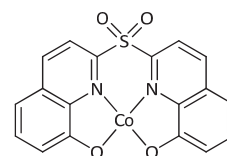
**42**<sup>[18]</sup>  
[Co(babhq)]



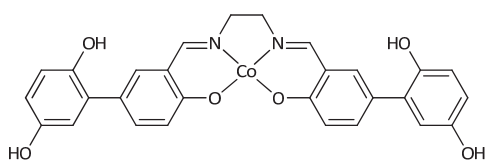
**43**<sup>\*</sup>  
[Co(nbhq)]



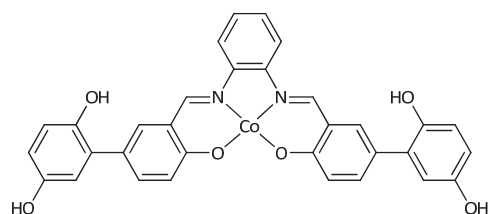
**44**<sup>[3]</sup>  
[Co(tbhq)]



**45**  
[Co(sbhq)]

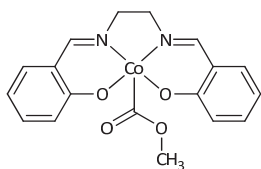


**46**  
[Co(dhp-salen)]

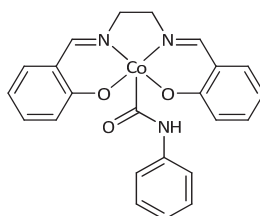


**47**<sup>[23]</sup>  
[Co(dhp-salophen)]

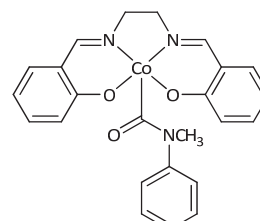
## Cobalt(III)-Komplexe



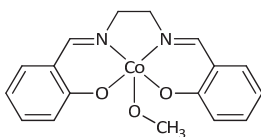
**48**<sup>\*</sup><sup>[24]</sup>  
[Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>]



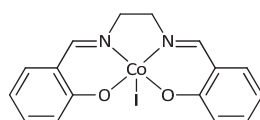
**49**<sup>\*</sup>  
[Co(salen)C(O)N(CH<sub>3</sub>)Ph]



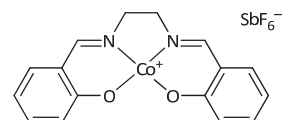
**50**  
[Co(salen)C(O)NHPh]



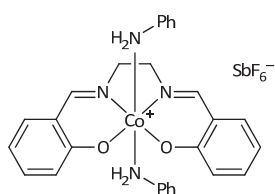
**51**<sup>[25]</sup>  
[Co(salen)OCH<sub>3</sub>]



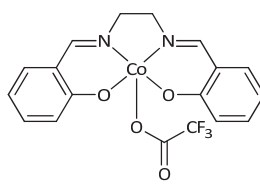
**52**<sup>[26]</sup>  
[Co(salen)I]



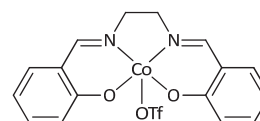
**53**  
[Co(salen)]SbF<sub>6</sub>



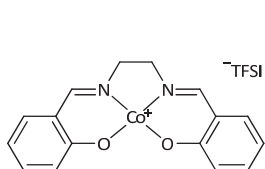
**54**  
[Co(salen)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub>



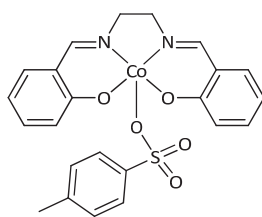
**55**<sup>[27]</sup>  
[Co(salen)OC(O)CF<sub>3</sub>]



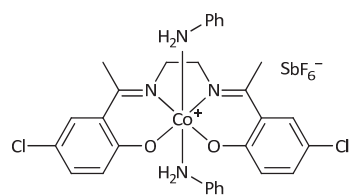
**56**  
[Co(salen)OTf]



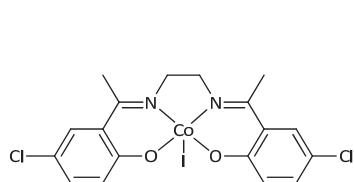
**57**  
[Co(salen)]TFSI



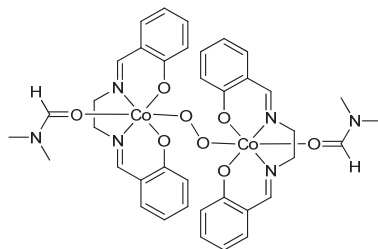
**58**  
[Co(salen)OTs]



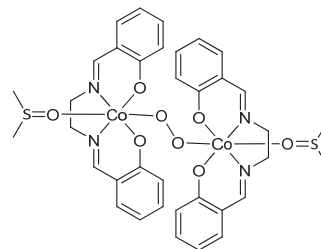
**59**  
[Co(α-CH<sub>3</sub>-p-Cl-salen)(AN)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub>



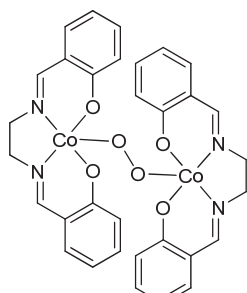
**60**<sup>[28]</sup>  
[Co(α-CH<sub>3</sub>-p-Cl-salen)I]



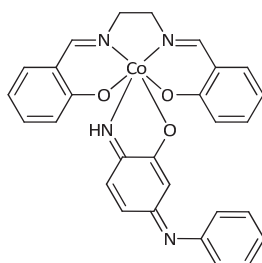
**61**<sup>[29]</sup>  
[Co(salen)(dmf)μ-O]<sub>2</sub>



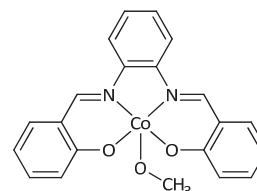
**62**<sup>[29]</sup>  
[Co(salen)(dmsO)μ-O]<sub>2</sub>



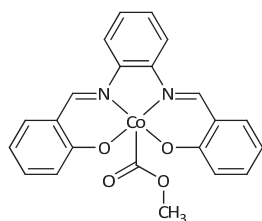
**63**<sup>[29]</sup>  
[Co(salen)μ-O]<sub>2</sub>



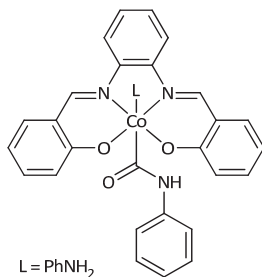
**64**



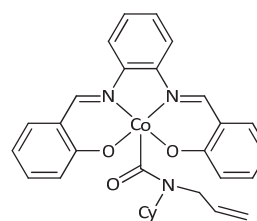
**65\***  
[Co(salophen)OCH<sub>3</sub>]



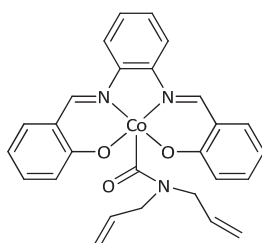
**66\***<sup>[30]</sup>  
[Co(salophen)C(O)OCH<sub>3</sub>]



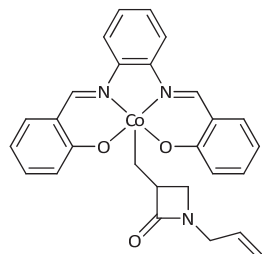
**67\***  
[Co(salen)C(O)NHPh(PhNH<sub>2</sub>)]



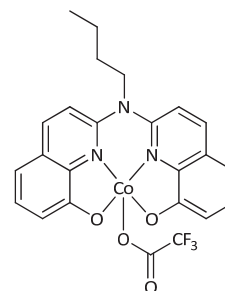
**68**  
[Co(salophen)C(O)N(Cy)Allyl]



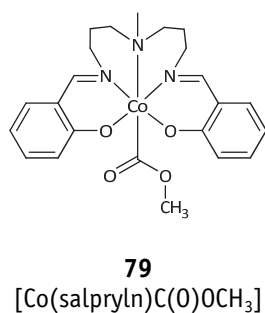
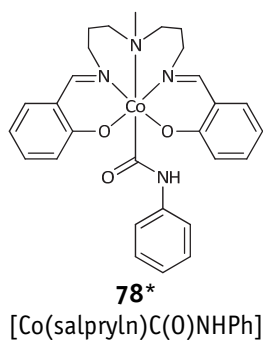
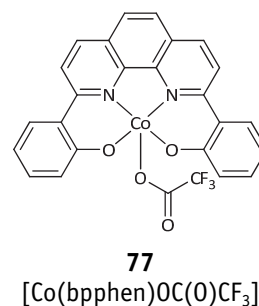
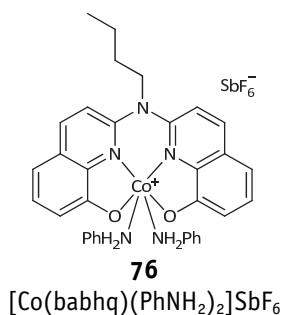
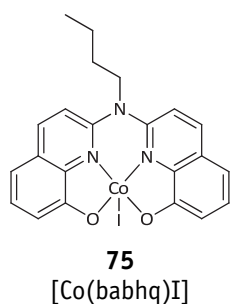
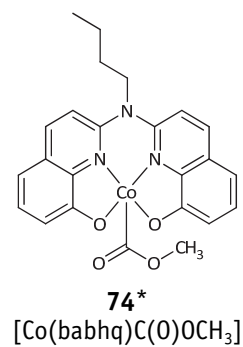
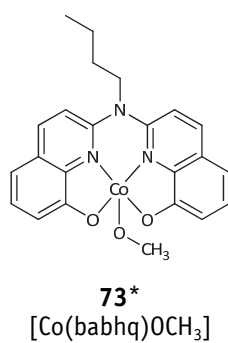
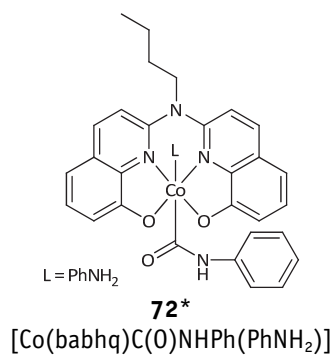
**69**  
[Co(salophen)C(O)N(Allyl)<sub>2</sub>]



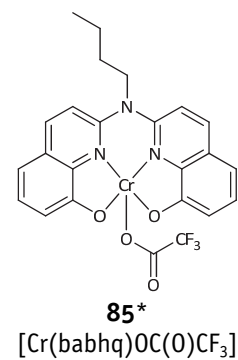
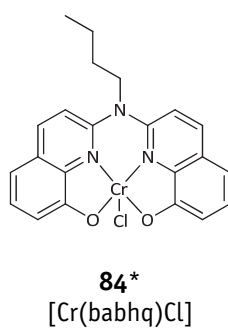
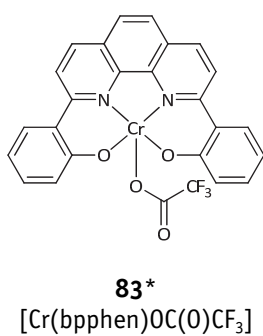
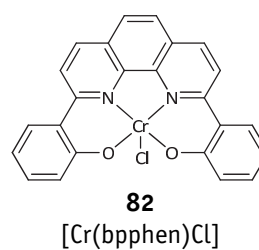
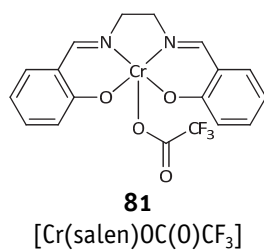
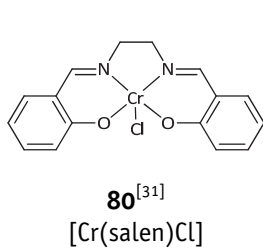
**70**  
[Co(salophen)lactamoyl]



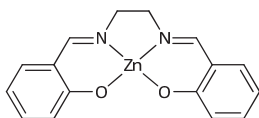
**71**  
[Co(babhq)OC(O)CF<sub>3</sub>]



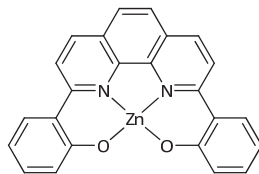
## Weitere Übergangsmetallkomplexe



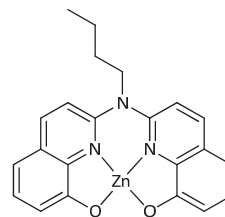
# Verbindungsverzeichnis



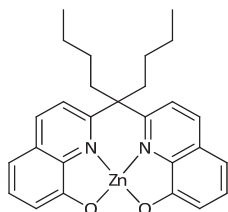
**86**<sup>[32]</sup>  
[Zn(salen)]



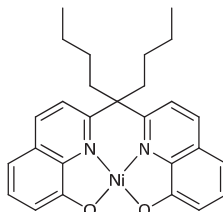
**87**  
[Zn(bpphen)]



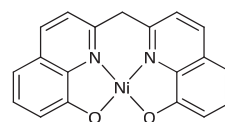
**88\***<sup>[33]</sup>  
[Zn(babhq)]



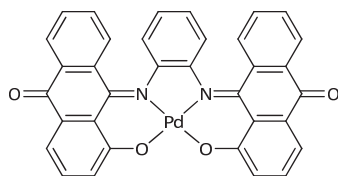
**89**  
[Zn(nbhq)]



**90\***  
[Ni(nbhq)]



**91**<sup>[20]</sup>  
[Ni(mbhq)]



**92\***  
[Pd(anthraphen)]

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Allgemeine Einleitung zur Carbonylierung von Nitroaromaten und aromatischen Aminen .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Darstellung von Isocyanaten über die Phosgenroute .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Katalysierte Carbonylierungsreaktionen als Alternativen .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3. Reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten .....</b>	<b>5</b>
1.3.1. Direktsynthese von Isocyanaten nach Gleichung 1.....	5
1.3.2. Zu Carbamaten und Harnstoffen nach den Gleichungen 2 und 3 .....	7
1.3.3. Mechanistische Vorstellungen Pd/Phen-Systeme .....	14
<b>1.4. Redoxcarbonylierung von Nitro- und Aminoaromaten nach Gleichungen 4 und 5. 19</b>	
<b>1.5. Oxidative Carbonylierung von Aminoaromaten nach Gleichungen 6 und 7 .....</b>	<b>21</b>
1.5.1. Palladiumbasierte Systeme .....	21
1.5.2. Cobalt-Komplex-Systeme .....	23
1.5.3. Selenbasierte Systeme .....	24
<b>1.6. Zusammenfassung .....</b>	<b>26</b>
<b>2. Mechanistische Untersuchungen zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1. Methanolaktivierung .....</b>	<b>40</b>
2.1.1. $\mu$ -Peroxoverbindung und Methoxykomplex .....	40
2.1.2. CO-Insertion zum Methoxycarbonylintermediat .....	48
2.1.3. Nukleophiler Angriff.....	57
2.1.4. Zusammenfassung .....	63
<b>2.2. Anilinaktivierung.....</b>	<b>65</b>
2.2.1. $\mu$ -Peroxoverbindung.....	65
2.2.2. Anilidokomplex .....	72
2.2.3. CO-Insertion zum Carbamoylintermediat .....	85
2.2.4. Nukleophiler Angriff.....	108
2.2.5. Hydridokomplex .....	120
2.2.6. Alkoholyse von <i>N,N'</i> -Diphenylharnstoff .....	131
2.2.7. Weitere Untersuchungen .....	133
2.2.8. Zusammenfassung .....	145
<b>2.3. Neben- und Hintergrundreaktionen.....</b>	<b>151</b>
<b>2.4. Zusammenfassung .....</b>	<b>158</b>
<b>3. Weitere Untersuchungen .....</b>	<b>159</b>
<b>3.1. Mechanistische Untersuchungen zur Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol .....</b>	<b>160</b>

3.1.1.	Kenntnisstand vor Beginn der Untersuchungen .....	161
3.1.2.	Eigene Untersuchungen .....	162
3.1.3.	Postulierte Mechanismen .....	169
3.1.4.	Zusammenfassung .....	174
<b>3.2.</b>	<b>Oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat .....</b>	<b>176</b>
3.2.1.	Eigene Ergebnisse für das Kupfer-Hydrochinon-Cokatalysatorsystem .....	178
3.2.2.	Eigene Ergebnisse mit Cobaltkomplexen als Cokatalysatoren .....	183
3.2.3.	Zusammenfassung .....	186
<b>3.3.</b>	<b>Synthese von zyklischen Carbonaten sowie Polycarbonaten aus Epoxiden und Kohlendioxid .....</b>	<b>188</b>
3.3.1.	Eigene Katalysatoren .....	194
3.3.2.	Katalysescreening .....	205
3.3.3.	Zusammenfassung .....	208
<b>3.4.</b>	<b><math>\beta</math>-Lactam-Synthese über Cobaltkomplexe .....</b>	<b>210</b>
3.4.1.	Eigene Ergebnisse .....	213
3.4.2.	Zusammenfassung .....	219
<b>4.</b>	<b>Ligand- und Komplexsynthesen .....</b>	<b>221</b>
<b>4.1.</b>	<b>Ligandsynthesen .....</b>	<b>222</b>
4.1.1.	SCHIFF-Basenliganden .....	222
4.1.2.	H <sub>2</sub> (bpphen) .....	224
4.1.3.	Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden .....	226
4.1.4.	H <sub>2</sub> (anthraphen) .....	237
4.1.5.	Chinoide Liganden .....	238
<b>4.2.</b>	<b>Komplexsynthesen .....</b>	<b>241</b>
4.2.1.	Cobalt(II)-Komplexe .....	241
4.2.2.	Palladiumkomplex .....	248
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>251</b>
5.1.	Projektübergreifende Zusammenfassung .....	252
5.2.	General Summary .....	267
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>283</b>
6.1.	Allgemeine Arbeitstechniken .....	284
6.2.	Chemikalien .....	284
6.3.	Analytik .....	284
6.4.	Autoklavenreaktionen .....	292

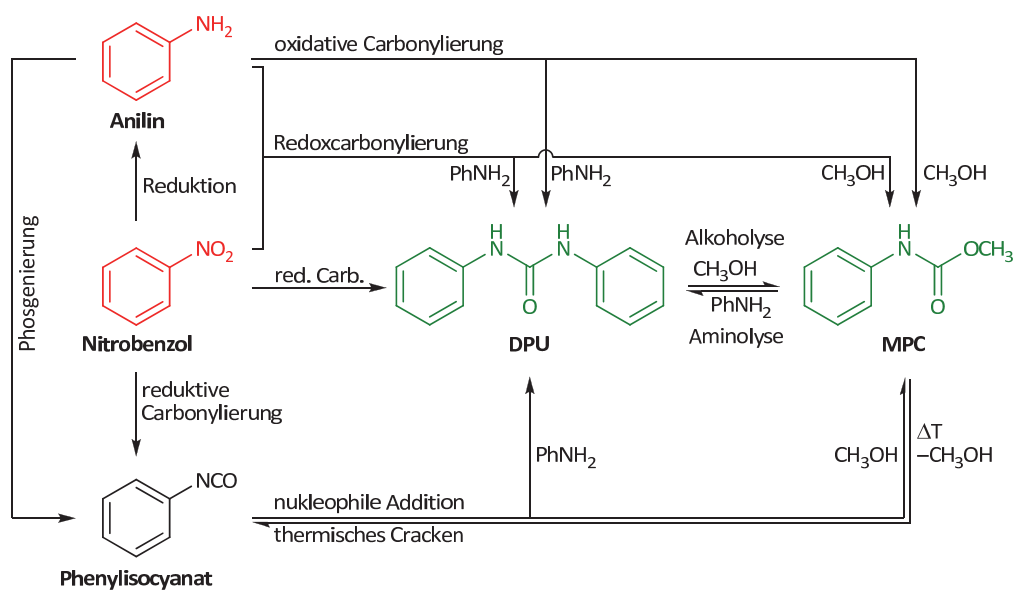
6.5.	Synthesevorschriften zur Ligandendarstellung und Darstellung organischer Verbindungen .....	293
6.6.	Synthesevorschriften zur Darstellung von Cobalt(II)-Komplexen.....	319
6.7.	Synthesevorschriften zur Darstellung von Cobalt(III)-Komplexen .....	324
6.8.	Synthesevorschriften zur Darstellung von Zinkkomplexen .....	348
6.9.	Synthesevorschriften zur Darstellung von Chromkomplexen .....	350
6.10.	Synthesevorschrift zur Darstellung von [Pd(anthraphen)] .....	354
6.11.	Durchgeführte Umsetzungen zur oxidativen Carbonylierung .....	355
6.12.	Durchgeführte Umsetzungen zur Redoxcarbonylierung .....	372
6.13.	Durchgeführte Katalysereaktionen .....	376
7.	<i>Kristallographischer Anhang</i> .....	379
8.	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	411





# 1.

## Allgemeine Einleitung zur Carbonylierung von Nitroaromaten und aromatischen Aminen



### 1.1. Darstellung von Isocyanaten über die Phosgenroute

Seit über vier Jahrzehnten arbeitet weltweit eine Vielzahl von wissenschaftlichen Forschungsgruppen in der Industrie aber auch an Instituten an alternativen und vor allem nachhaltigeren Syntheserouten für die großtechnische Darstellung von aromatischen Isocyanaten. Die wichtigsten Vertreter dieser für die Polymerindustrie enorm wichtigen Produktklasse sind mit einer jährlichen Gesamtproduktion von 3.3 Mt<sup>[34]</sup> vor allem Toluoldiisocyanat (TDI) sowie Methyldiphenyldiisocyanat (MDI). Dass auch 75 Jahre nach Erfindung<sup>[35]</sup> der Polyurethan-Chemie durch OTTO BAYER weiterhin mit einem hohen Bedarf an Isocyanaten gerechnet werden muss, zeigen aktuelle Vorhaben der beiden Branchenriesen BAYER AG und BASF SE bis 2014 neue TDI-Produktionsanlagen mit Kapazitäten von jeweils 300000 Tonnen pro Jahr zu bauen.<sup>[36]</sup> Aber nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Diisocyanate, wie etwa das als Vernetzer eingesetzte Hexamethyldiisocyanat (HDI), stellt ein wichtiges industriell eingesetztes Monomer dar. Die Darstellung von TDI und MDI erfolgt bisweilen über die so genannte Phosgenroute, bei der der entsprechende Aminoaromat unter Einsatz von Phosgen in das hochreaktive Isocyanat überführt wird (Abbildung 1.1). Zuvor muss hierbei die Aminokomponente durch Reduktion aus dem jeweiligen Nitroaromaten gewonnen werden.

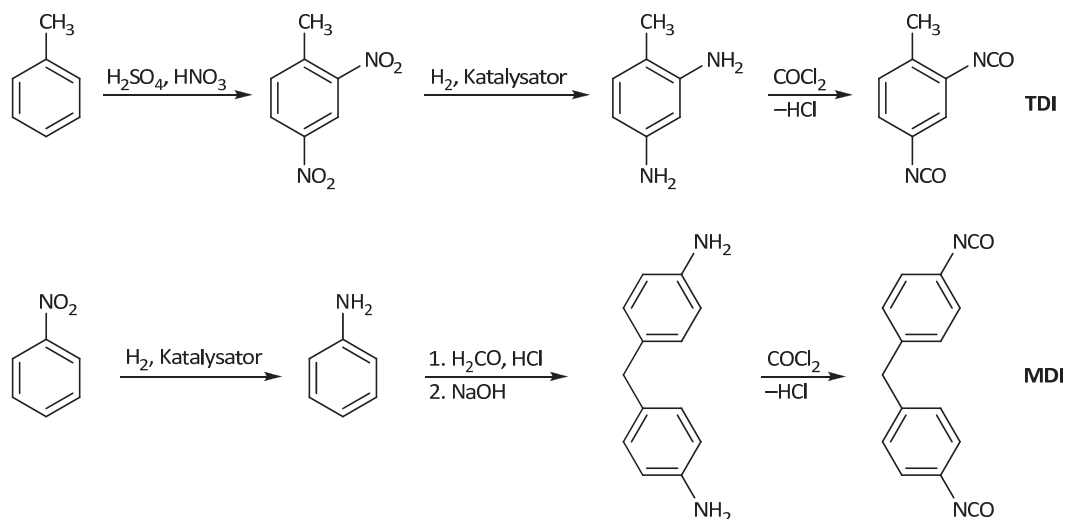


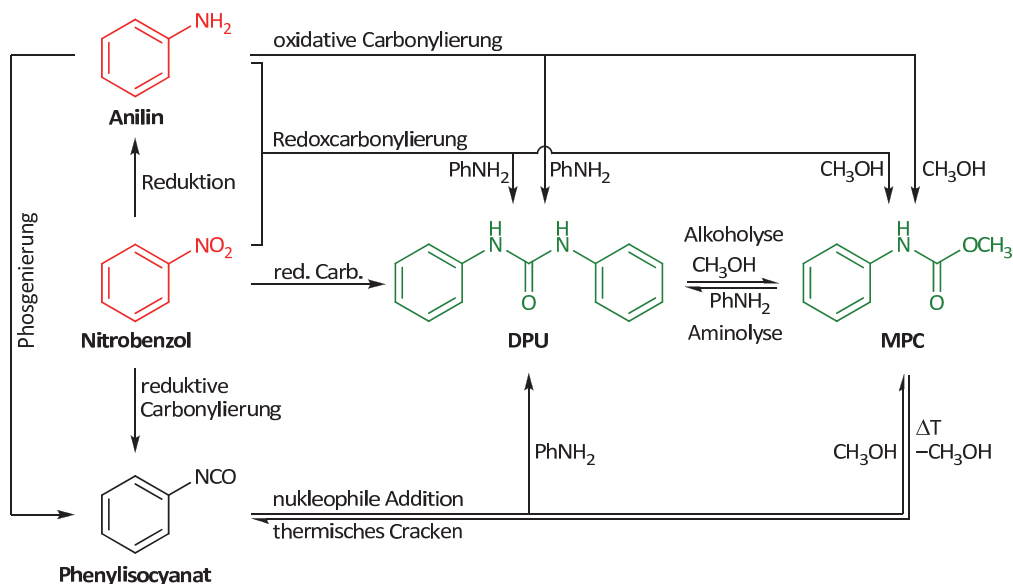
Abbildung 1.1: Schematische Darstellung von TDI und MDI über die Phosgenroute.<sup>[37]</sup>

Um große Lagermengen an Phosgen zu vermeiden, wird das benötigte Phosgen *in situ* aus Kohlenmonoxid und Chlor synthetisiert.<sup>[38]</sup> Gravierende Nachteile der bisherigen Methode stellen das toxische Phosgen selbst, aber auch die zwei Mol Chlorwasserstoff Nebenprodukt pro Isocyanatfunktion dar. Beides wirkt korrosiv auf die verwendeten Edelstahlreaktoren. Chlorwasserstoff wird nach aufwändiger Aufreinigung zu Salzsäure umgesetzt, aus der das Chlorgas mittels Elektrolyse teilweise zurückgewonnen und bei der Phosgendarstellung erneut eingesetzt wird.<sup>[38]</sup> Insgesamt ist eine hohe sicherheits-

technische Ausstattung von Nöten, um auch bei Störungen eine Umweltgefährdung zu vermeiden.

## 1.2. Katalysierte Carbonylierungsreaktionen als Alternativen

Mögliche atomökonomische Alternativen stellen die reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten, die Redoxcarbonylierung von Nitro- und Aminoaromaten sowie die oxidative Carbonylierung von Aminoaromaten zu Kohlensäurederivaten dar (Abbildung 1.2). Im Falle der reduktiven Carbonylierung ist die direkte Darstellung und anschließende Isolierung von Isocyanaten möglich, während für die beiden letzteren Varianten ausschließlich Carbamate und Harnstoffe erhalten werden, da intermediär auftretendes Isocyanat sofort von überschüssigem Amin oder Alkohol abgefangen wird. Je nach Reaktionsbedingungen lassen sich Harnstoffe durch einfache Alkoholyse in Carbamate und Amine überführen. Werden Harnstoffe und Carbamate dargestellt, können diese in einem separaten Schritt, z. B. durch thermisches Cracken wiederum in Isocyanate überführt werden.<sup>[39-46]</sup>



**Abbildung 1.2:** Schema der verschiedenen Carbonylierungswege zum Harnstoff, Carbamat und Isocyanat am Beispiel von Nitrobenzol, Anilin und Methanol.

Die reduktive Carbonylierung, die Redoxcarbonylierung sowie die oxidative Carbonylierung können durch die nachfolgenden sieben Gleichungen vollständig beschrieben werden. Abbildung 1.2 zeigt zusätzlich eine graphische Übersicht der diskutierten Reaktionswege für die Modellverbindungen Nitrobenzol, Anilin und Methanol zu Phenylisocyanat, *N,N'*-Diphenylharnstoff (DPU) und Methyl-*N*-phenylcarbammat (MPC).

Reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten zu Isocyanaten, Carbamaten und Harnstoffen:



Redoxcarbonylierung von Nitro- und Aminoaromaten zu Carbamaten und Harnstoffen:



Oxidative Carbonylierung von Aminoaromaten zu Carbamaten und Harnstoffen:



Ein genaueres Betrachten der einzelnen Reaktionsgleichungen offenbart die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der drei Carbonylierungsarten. Die reduktive Carbonylierung (Gleichungen 1–3) geht direkt vom Nitroaromaten aus, wobei alle Reduktionsäquivalente das eingesetzte Kohlenmonoxid liefert. Deshalb entstehen pro Äquivalent Kohlensäurederivat zwei Äquivalente Kohlendioxid als Nebenprodukt. Gleichung 1 zeigt die direkte Carbonylierung des Nitroaromaten zum hochreaktiven Isocyanat. Hierbei muss penibel auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden, da ansonsten das Isocyanat zur instabilen Carbaminsäure weiterreagiert, welche im Anschluss zu  $\text{CO}_2$  und Amin decarboxyliert.<sup>[47]</sup> Durch den Zusatz von Trocknungsmitteln wie 2,2-Dimethoxypropan (DMOP) wird versucht, dieser Nebenreaktion entgegenzuwirken. Aber auch mit Alkoholen oder Aminen können die Isocyanate oder Komplexvorstufen derselben gezielt zu den hydrolysestabilen Carbamaten (Gleichung 2) oder Harnstoffen (Gleichung 3) abgefangen werden. Häufig ist Anilin ein guter Promotor und zugleich Intermediat in der indirekten Carbonylierung gemäß Gleichung 2. Wird zu Beginn kein Anilin zugesetzt, muss dieses autokatalytisch aus der Reduktion des Nitroaromaten gebildet werden, was lange Induktionsperioden zur Folge hat.

Bei der Redoxcarbonylierung (Gleichungen 4 und 5) wird deutlich, dass neben dem Nitroaromaten noch zusätzlich der korrespondierende Aminoaromat als Edukt und Lieferant der nötigen Reduktionsäquivalente dient. Dies hat im Vergleich zur reduktiven Carbonylierung zur Folge, dass Kohlenmonoxid nur noch als  $\text{C}_1$ -Synthon in stöchiometrischen Mengen benötigt wird und Wasser anstatt Kohlendioxid als Abfallprodukt gebildet wird. Aufgrund von Amin und Alkohol als Edukt und Wasser als Nebenprodukt ist eine effiziente direkte Gewinnung von Isocyanaten nicht möglich. Dennoch ist die Redoxcarbonylierung

attraktiv, denn bei einem Verhältnis von Amin/Nitroaromat = 2:1 lässt sich diese Transformation auch als Komproportionierung beider Komponenten in Gegenwart von CO deuten.

Die oxidative Carbonylierung kann durch die beiden Gleichungen 6 und 7 beschrieben werden. Hierbei wird als Edukt ein primäres aromatisches Amin eingesetzt, das zunächst aus dem Nitroaromaten gewonnen werden muss. Als Oxidationsmittel dient Sauerstoff. Somit ist Wasser ein Nebenprodukt, während Kohlenmonoxid im Idealfall als C<sub>1</sub>-Synthon und nicht als Reduktionsmittel anzusehen ist. Somit besteht für die in Form von Gleichung 4 und 5 besprochene Redoxcarbonylierung durchaus eine Ähnlichkeit zur oxidativen Carbonylierung, mit dem Unterschied, dass der Nitroaromat anstatt Sauerstoff die nötigen Oxidationsäquivalente liefert. Beim Arbeiten mit CO/O<sub>2</sub>-Gemischen ist auf die Einhaltung der Explosionsgrenzen zu achten, was erheblichen sicherheitstechnischen Aufwand bedeutet.

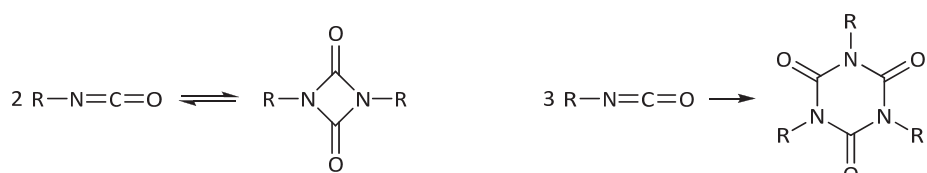
Die letzten vollumfassenden Übersichtsarbeiten primär zur reduktiven Carbonylierung von Nitroaromaten stammen von CENINI und RAGAINI 1996<sup>[48]</sup>, von TAFESH und WEIGUNY<sup>[49]</sup>, ebenfalls 1996, und von PAUL<sup>[37]</sup> aus dem Jahr 2000. In Hinblick auf speziellere Carbonylierungsprodukte wie Indole, Carbazole, Benzimidazol, Chinolinone und weitere haben RAGAINI *et al.* den Stand der Forschung 2006 zusammengefasst.<sup>[50]</sup> Die neuesten Ergebnisse aus den mechanistischen Untersuchungen zur reduktiven Carbonylierung seit den letzten umfassenden Reviews 1996<sup>[48, 51]</sup> wurden von RAGAINI<sup>[52]</sup> erst kürzlich veröffentlicht. Zur oxidativen Carbonylierung von Aminen wurden von GABRIELE *et al.*<sup>[53]</sup> und DIAZ *et al.*<sup>[54]</sup> in den Jahren 2006 bzw. 2007 Übersichtsartikel publiziert. Aufgrund der Fülle an aktuellen Reviews wird im Folgenden eine Übersicht der wichtigsten Forschungsentwicklungen seit etwa Mitte der 90er Jahre gegeben. Hauptaugenmerk liegt auf der Isocyanat-, Carbamat- sowie Harnstoffsynthese, da diese von besonderem industriellem Interesse sind. Hier wird im Speziellen auf die aktivsten Systeme, die dazu nötigen Cokatalysatoren sowie Promotoren eingegangen. Zusätzlich wird auf die mechanistischen Vorstellungen der palladiumkomplekkatalysierten Carbonylierungsreaktionen eingegangen.

### 1.3. Reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten

#### 1.3.1. Direktsynthese von Isocyanaten nach Gleichung 1

HARDY und BENNETT veröffentlichten 1967 erstmals die direkte Isocyanatsynthese aus Nitroaromaten mittels reduktiver Carbonylierung unter Einsatz von Kohlenmonoxid.<sup>[55-57]</sup> Als Katalysatoren verwendeten sie meist geträgertes Rhodium oder Palladium unter drastischen Bedingungen von bis zu 1000 atm Kohlenmonoxid bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C. Die Edelmetallkatalysatoren konnten aber auch in Form ihrer Salze, Oxide oder Komplexe eingesetzt werden. Auffälligster Cokatalysator war wasser-

freies  $\text{FeCl}_3$ , aber auch Aluminium-, Zinn- und Kupferhalogenide wurden neben wasserfreiem  $\text{HCl}$  verwendet. Seither konnte ein stark zunehmendes Interesse an der Erforschung sowohl der homogen als auch heterogen katalysierten reduktiven Carbonylierung von Nitroaromaten beobachtet werden. In der Regel bestehen die Katalysatoren aus einem Edelmetallkomplex, meist einem Palladium-, Rhodium- oder Ruthenium-Komplex, sowie einem redoxaktiven Cokatalysator, meist Eisen-, Molybdän- oder Vanadiumverbindungen, der für die Reoxidation der aktiven Edelmetallkomplexe verantwortlich ist.<sup>[58-69]</sup> Ebenso hat sich der Zusatz von aromatischen Stickstoffbasen wie Pyridin sowie deren Hydrochloride bewährt. Auf die zweite redoxaktive Übergangsmetallkomponente kann verzichtet werden, wenn redoxaktive Liganden wie Phenanthroline am Palladium und 2,4,6-Trimethylbenzoesäure als Cokatalysator eingesetzt werden.<sup>[70-71]</sup> Die Reaktionstemperaturen variieren zwischen Raumtemperatur, beispielsweise für ein  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}]/\text{MoCl}_3$ -System<sup>[72]</sup> und  $250\text{ }^\circ\text{C}$  für ein  $\text{PdCl}_2/\text{FeCl}_3/\text{Py}/\text{H}^+$ -System<sup>[58]</sup>, welches zugleich auch eines der bisher aktivsten darstellt.<sup>[37]</sup> Unterschiede im angelegten Druck sind von Atmosphärendruck<sup>[59, 73]</sup> bis hin zu impraktikablen  $500\text{ bar}$ <sup>[56]</sup> zu finden. Als inerte Lösungsmittel werden unter anderem Toluol, Benzol und vor allem chlorierte Aromaten eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen, aber vor allem zumeist unterschiedlicher Substrate sind die einzelnen Katalysator-Systeme hinsichtlich ihrer Aktivitäten nur schwer vergleichbar. In Summe können sehr gute Selektivitäten erreicht werden, jedoch bleiben die erreichbaren Umsätze noch von denen einer industriellen Anwendbarkeit interessanten entfernt.



**Abbildung 1.3:** Dimerisierung (links) und Trimerisierung (rechts) von Isocyanaten.<sup>[38]</sup>

Ein ungelöstes Problem bleibt die hohe Reaktivität der Isocyanate und ihre Neigung zu Di-, Tri- und Polymerisationsreaktionen unter den Katalysebedingungen (Abbildung 1.3).<sup>[74]</sup> Diese nimmt mit steigender Temperatur zu und wird von Metallverbindungen katalysiert.<sup>[38]</sup> Problematisch ist zudem, dass bei dem technisch interessanten 2,4-Dinitrotoluol (DNT) die monocarbonylierten Zwischenprodukte 2-Isocyanato-4-nitrotoluol sowie 2-Nitro-4-isocyanatotoluol schneller polymerisieren als das Endprodukt TDI.<sup>[75]</sup> Dies zeigt, dass hohe Umsätze bei kurzen Kontaktzeiten zwischen Substrat und Katalysator für hohe Selektivitäten nötig sind. Seit den letzten umfassenden Reviews sind daher keine grundsätzlich neuen Meilensteine in der Aktivität und Selektivität beobachtet worden, weshalb für einen detaillierten Einblick auf die genannten Werke von PAUL<sup>[37]</sup> sowie CENINI und RAGAINI<sup>[48]</sup> verwiesen sei.

### 1.3.2. Zu Carbamaten und Harnstoffen nach den Gleichungen 2 und 3

Unerwünschte Folgereaktionen der Isocyanate können vermieden werden, indem die Isocyanate oder Komplexzwischenstufen derselben mit Alkoholen, meist Methanol oder Ethanol, oder Anilinen zu Carbamaten oder Harnstoffen abgefangen werden. Diese zeichnen sich im Gegensatz zu den Isocyanaten durch eine deutlich höhere Stabilität aus. Dennoch lassen sich die Carbamate und Harnstoffe durch thermisches Cracken wieder in die reaktiven Isocyanate und Alkohole bzw. Amine überführen.

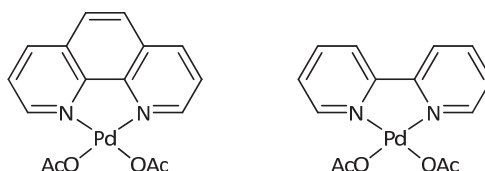
### Untergliederung der Palladiumsysteme und Meilensteine bis Mitte der Neunziger Jahre

Das Spektrum eingesetzter Metalle reicht von Palladium, Rhodium, Ruthenium und Platin über Nickel zu Eisen, Kupfer und Cobalt.<sup>[37, 48-49]</sup> Zudem sind auch Katalysen mit Selen sowie Schwefel bekannt. Wie bei der direkten Carbonylierung zu Isocyanaten gehören die Palladiumsysteme zu den aktivsten, weshalb im Weiteren nur auf diese näher eingegangen wird. Für die Palladiumsysteme ist folgende Untergliederung gebräuchlich:<sup>[37, 48-49]</sup>

1.  $\text{PdCl}_2$  mit redoxaktiven Cokatalysatoren wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  oder Heteropolyoxosäuren. Diese Systeme sind relativ gut untersucht und zeigen auch für die technisch wichtigen Dinitroverbindungen teils gute Selektivitäten. Ein Problem stellt die Katalysatordesaktivierung dar, der beispielsweise durch große Mengen  $\text{HCl}$ -Zusatz oder Erhöhung der Cokatalysatorkonzentration entgegengewirkt werden kann. Da sich die binären Katalysatorsysteme in der Regel aus Palladiumchlorid und Metallchloriden zusammensetzen, treten auch hier Korrosionsprobleme auf. Durch Zusatz von Azaaromaten, vorzugsweise Pyridine, können diese verringert und zugleich die Aktivität erhöht werden. Weitere Verbesserungen wurden durch den Zusatz von primären Aminen erreicht. Erstaunlich hohe Aktivitäten konnten mit  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  als Cokatalysator erreicht werden.

2.  $\text{PdX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OAc}$ ) mit Phosphinen und Tetraalkylammoniumhalogeniden. Dieses von Heck *et al.* entwickelte System katalysiert die Umsetzung von Nitro- und Aminoaromaten in Gegenwart von Kohlenmonoxid zu Harnstoffen.<sup>[76]</sup> Mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{Et}_4\text{NX}/n\text{-Bu}_3\text{N} = 1/2/7.5/13.5\text{--}55$  und  $\text{ArNO}_2/\text{Pd} = 55$  oder  $100$  und  $\text{ArNH}_2/\text{Pd} = 50$  wurden bis zu 81% Ausbeute (konkret für *p*-methylierte Aromaten) erhalten. Durchgeführt wurden die Katalysen bei 90 °C in Xylol. Später untersuchten Lee *et al.* dieses System intensiver und konnten durch systematische Optimierungsstudien der einzelnen Parameter Verbesserungen erreichen.<sup>[77-82]</sup> Besonders interessante Ergebnisse zum Anilinverbrauch konnten mittels Deuterierungsexperimenten erhalten werden. So wird ein unterschiedlicher Anilinverbrauch zu unterschiedlichen Reaktionszeiten erhalten. Ebenso besteht eine Abhängigkeit zwischen verwendetem Phosphinligand und Anilinverbrauch. Die Gleichungen 3 und

5 spiegeln zwei parallel und konkurrierend ablaufende Umsetzungen wieder. Dies zeigt, dass es zwischen der reduktiven Carbonylierung und der Redoxcarbonylierung einen fließenden Übergang gibt. In Summe weist dieses System sehr hohe Selektivitäten, aber deutlich geringe Reaktivitäten auf, als dies für das Pd/Phen-System (s.u.) der Fall ist. Auch wurden bisher keine Dinitroaromaten erfolgreich umgesetzt.



**Abbildung 1.4:** Wichtige Vertreter der Pd/Phen-Systeme:  $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{OAc})_2]$  (links) und  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{OAc})_2]$  (rechts).

3.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit chelatisierenden Stickstoffliganden wie 1,10-Phenanthrolin (Phen) oder 2,2'-Bipyridin (Bipy) (Abbildung 1.4). Diese Pd/Phen-Systeme scheinen die aussichtsreichsten für eine industrielle Anwendbarkeit zu sein. Es werden hohe Aktivitäten bis TOF  $1600 \text{ h}^{-1}$  beobachtet.<sup>[83]</sup> Korrosionsprobleme können in Grenzen gehalten werden, da weitgehend auf den Einsatz von halogenidhaltigen Verbindungen verzichtet werden kann. Die maßgebliche Erforschung fand in den Gruppen um MESTRONI<sup>[84-86]</sup> sowie DRENT und VAN LEEUWEN<sup>[83, 87-90]</sup> statt, und wurde von diversen Forschungsgruppen weiterentwickelt.<sup>[48]</sup> Als bester Ligand zeigte sich das substituierte 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin (TMPhen) aktiver als das unsubstituierte Phen, welches wiederum aktiver als Bipy oder Pyridin war. Als Promotoren wurden meist aromatische Carbonsäuren zugesetzt, wobei mit 2,4,6-Trimethylbenzoesäure die höchste Aktivität erhalten wurde. Der Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure (PTS) zeigte je nach Bedingungen noch bessere Ergebnisse. Dagegen führte die Verwendung chelatisierender Phosphinliganden wie 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) an Stelle der Stickstoffliganden zu schlechteren Ausbeuten. Zugleich tritt das Problem der Oxidation zu Phosphinoxiden auf. DRENT publizierte die bis dahin besten Ergebnisse für die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol zu Methyl-*N*-phenylcarbammat (MPC): Für  $\text{PhNO}_2/\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Phen}/\text{PTS} = 2210/1/45.5/30.3$  in Methanol bei  $135^\circ\text{C}$  und 60 bar CO wurde eine TOF  $> 1600 \text{ h}^{-1}$  ermittelt.<sup>[83]</sup> Die allgemeinen experimentellen Bedingungen variieren auch beim Pd/Phen-System sehr stark. So werden Temperaturen zwischen  $110$  und  $180^\circ\text{C}$ , Drücke von 40 bis 120 bar und als Lösungsmittel meist Methanol oder Ethanol verwendet. Zusammenfassend zeigt das Pd/Phen-System deutlich höhere Aktivitäten für Mononitroaromaten. Dinitroaromaten bleiben dagegen weiterhin ein Schwachpunkt. Dennoch gelten die Pd/Phen-Systeme als aussichtsreichste Kandidaten mit den auffälligsten Fortschritten in den letzten Jahrzehnten. Zudem kommen sie auch ohne korrosive Reaktionsmischungen aus, weshalb im Folgenden auf diese Systeme näher eingegangen werden soll.



## Wichtigste Entwicklungen des Pd/Phen-Systems seit Mitte der Neunziger Jahre

### – Dinitroaromaten –

Bisheriger Schwachpunkt des Pd/Phen-System lag in der mangelnden Fähigkeit, Dinitroverbindung mit adäquaten Aktivitäten und Selektivitäten umzusetzen. WEHMAN *et al.* zeigten 1996, dass sich der für die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol gefundene Promotoreffekt von Carbonsäuren<sup>[70, 84, 91]</sup> auch auf die Substratklasse der Dinitroaromaten übertragen lässt.<sup>[92]</sup> Konkret publizierten die Autoren für  $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ , dass unterschiedliche Dinitrobenzole ohne Cokatalysator lediglich zum Monocarbamat und großen Anteilen an Nebenprodukten wie Anilin, Azoxybenzol und Azobenzol umgesetzt wurden. In Gegenwart einer Carbonsäure wie 4-Chlorbenzoesäure konnten deutlich gesteigerte Aktivitäten erhalten werden. Zudem war es unter verlängerten Reaktionszeiten möglich, Dicarbamate zu erhalten. Im Falle von 3,5-Dinitrobenzoesäure als Substrat erreichten die Autoren eine TOF von  $365 \text{ h}^{-1}$ . SANTI *et al.* gelang es, die bisher höchsten publizierten Aktivitäten für die reduktive Carbonylierung von 2,4-Dinitrotoluol (DNT) zu 2,4-Toluol-di(methylurethan) (TDU) zu erreichen (Abbildung 1.5).<sup>[93]</sup> Eingesetzt wurden 0.14 mmol  $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$  sowie Phen und 1,10-Phenanthroliniumhexafluorophosphat (PhenHPF<sub>6</sub>) mit DNT/Pd/Phen/PhenH<sup>+</sup> = 520/1/8/8 in 100 mL Methanol und Zusatz von 1 mL 2,2-Dimethoxypropan (DMOP) als Trocknungsmittel. Bei 135 °C und 60 bar CO konnten nach 2 h 100% Umsatz und eine Ausbeute von 82% TDU festgestellt werden. Diesen Angaben zugrundeliegend lässt sich hierfür ein TOF von etwa  $195 \text{ h}^{-1}$  ermitteln.

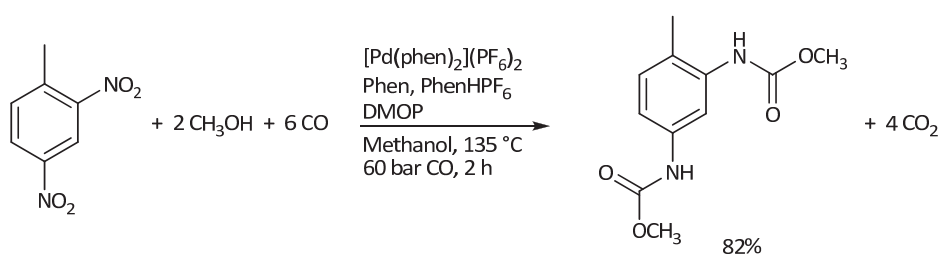
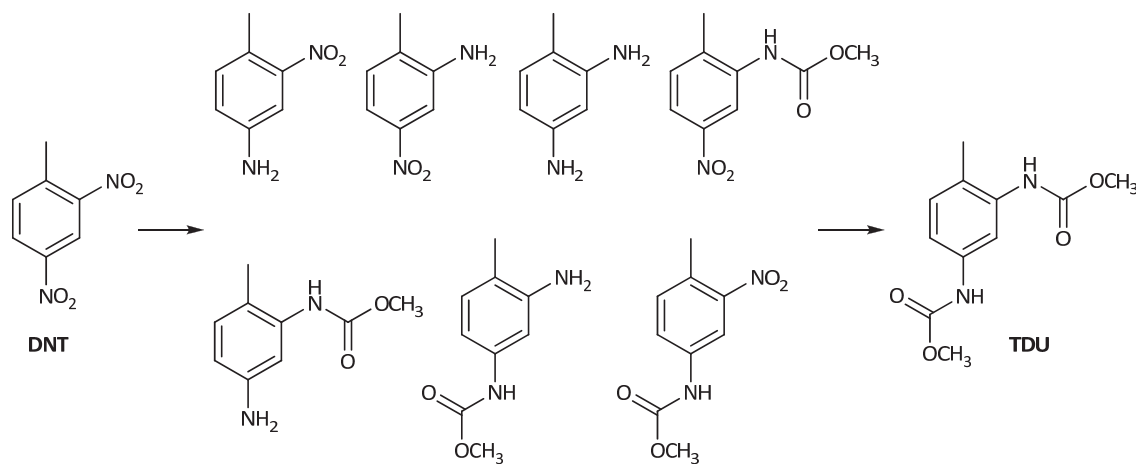


Abbildung 1.5: Reduktive Carbonylierung von 2,4-Dinitrotoluol (DNT) mit DNT/Pd/Phen/PhenH<sup>+</sup> 520/1/8/8.<sup>[93]</sup>

YANG *et al.* carbonylierten diverse Nitroaromaten und Dinitroaromaten (auch DNT) mit  $\text{PdCl}_2/\text{Phen} = 1/2$  in phosphoniumsalzbasierten ionischen Flüssigkeiten.<sup>[94]</sup> Zwar waren sehr hohe Katalysatorbeladungen von 1 bis 5 mol% und lange Reaktionszeiten von 24 h nötig, um gute Ausbeuten zu erhalten, jedoch konnte auf den Zusatz von Cokatalysatoren, wie beispielsweise Carbonsäuren, verzichtet werden. Ein weiterer Vorteil sind die niedrigen CO-Drücke von lediglich 13.8 bar. Auf diesem Weg konnte TDU mit einer Ausbeute von 83% erhalten werden. GASPERINI *et al.* publizierten 2005 eine umfangreiche Untersuchung zur reduktiven Carbonylierung von DNT zum Dicarbamat.<sup>[95]</sup> Hierfür wurden

für eine genaue Quantifizierung erstmals alle intermediär möglichen Nitro- und Amino-carbamate (Abbildung 1.6) als authentische Referenzen synthetisiert. Zudem wurden für Katalysetests die beiden Komplexe  $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{SbF}_6)_2$  und  $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{BAr}^{\text{F}}_4)_2$  erstmals dargestellt, um den Effekt des Gegenions zu untersuchen. Die Autoren konnten feststellen, dass das sehr reaktive DNT bereits in der ersten Phase der Katalyse vollständig zu den Monocarbamaten umgesetzt wird, welche sich im weiteren Verlauf anreichern. Aufgrund des sterischen Einflusses der Methylgruppe wird die *p*-Nitrogruppe geringfügig schneller carbonyliert als die *ortho*-ständige. Neben dem positiven Effekt zugesetzter Amine<sup>1</sup> konnten, wie bereits bei der Carbonylierung von Nitrobenzol,<sup>[96-97]</sup> durch den Zusatz großer Mengen 85 %iger Phosphorsäure deutliche Aktivitätssteigerungen erzielt werden. Auch Phosphonsäuren wie  $\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})_2$  konnten erfolgreich eingesetzt werden. Neben der Optimierung der Menge an Trocknungsmittel 2,2-Dimethoxypropan wurden auch der Effekt der Katalysatordesaktivierung untersucht. Hier zeigt sich, dass nicht die Bildung von elementaren Palladium der Grund für die nachlassende Aktivität ist. Interessanterweise handelt es sich tatsächlich um eine partielle Desaktivierung, da selbst bei wiederholtem Einsatz ein vollständiger Umsatz des sehr reaktiven Edukts DNT zu den Monocarbamaten erreicht wird. Bei diesem Zwischenprodukt scheint jedoch die Katalyse zum Erliegen zu kommen.



**Abbildung 1.6:** Mögliche Zwischenprodukte bei der Carbonylierung von 2,4-Dinitrotoluol zum Diurethan.

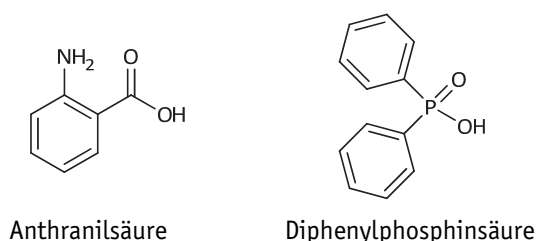
Im Gegensatz zur Carbonylierung von Nitrobenzol konnte mit TMPhen als Ligand keine weitere Steigerung erzielt werden.<sup>[70, 84-86, 97]</sup> Für die Dinitroaromaten ist der Ligand sogar weniger geeignet als das billigere 1,10-Phenanthrolin. Dies zeigt erneut die deutlichen Unterschiede zwischen dem Modellsystem Nitrobenzol und dem industriell wichtigen Dinitroaromaten auf. Die besten Ergebnisse wurden mit  $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{BF}_4)_2$  bei einem Verhältnis von  $\text{DNT}/\text{ANT}^2/\text{Pd}/\text{phen} = 2920/400/1/48$  erreicht. Bei 170 °C, 100 bar CO und

<sup>1</sup> 2,4-Diaminotoluol, 2-Nitro-4-aminotoluol, 2-Amino-4-nitrotoluol<sup>2</sup> 2-Amino-4-nitrotoluol

einer Reaktionszeit von 5 h konnte ein kompletter Umsatz von DNT erreicht werden. Auf Basis von reagiertem DNT und ANT wurde eine Selektivität von 78% bezüglich des Diurethans erhalten. Auffällig ist der Aminanteil von etwa 7% bezogen auf DNT. Durch Zusatz von Fluorid in Form von  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{F}$  als Promotor konnten GASPERINI *et al.* bei einem Verhältnis von  $\text{F}^-/\text{Pd} = 7.5\text{--}10$  eine deutliche Beschleunigung des Umsatzes von DNT beobachten, was sich zu Gunsten kürzerer Reaktionszeiten auswirkt.<sup>[98]</sup> Im krassen Gegensatz dazu steht die Tatsache, dass Chlorid bereits bei einem Verhältnis von  $\text{Cl}^-/\text{Pd} = 0.5$  inhibierend wirkt.<sup>[99]</sup> Insgesamt brachte die Forschung im Verlauf der letzten 15–20 Jahre deutliche Aktivitätssteigerung im Bereich der Dinitroaromaten für das Pd/Phen-System hervor. Mit TON-Werten nahe 5000 (entsprechend 10000 Nitrogruppen) und dem bekannten Problem der Katalysatordesaktivierung stellt diese Katalyse weiterhin noch keine ökonomisch konkurrenzfähige Alternative zur etablierten klassischen Phosgenroute dar.

### – Carbonylierung von Nitroaromaten zu Carbamaten und Harnstoffen –

Nachdem DRENT und VAN LEEUWEN den Promotoreffekt von Säuren bereits 1983 in einem Patent beanspruchten<sup>[88]</sup> und auch weitere Arbeitsgruppen den günstigen Effekt zugesetzter Carbonsäuren beschrieben,<sup>[70, 100]</sup> untersuchten WEHMAN und VAN LEEUWEN *et al.* den Einfluss von aromatischen Carbonsäuren als Cokatalysatoren weiter.<sup>[101]</sup> Neben einer beschleunigten Reaktion wurde auch eine gesteigerte Selektivität bezüglich dem Produkt Carbamat festgestellt. Die Bildung des Hauptnebenprodukts Azoxybenzol wurde bei allen eingesetzten Säuren vermindert, jedoch konnten die Autoren keinen konkreten Zusammenhang zwischen der Säurestärke<sup>3</sup> und dem Katalyseergebnis erkennen. Später berichteten GASPERINI *et al.* von einer Aktivitätssteigerung durch den Einsatz der Aminobenzoesäure Anthranilsäure (Abbildung 1.7).<sup>[102]</sup> Im Vergleich zur unsubstituierten Benzoesäure konnte ein deutlich erhöhter Umsatz von Nitrobenzol festgestellt werden, wenngleich die Selektivität bezüglich Methyl-*N*-phenylcarbamate (MPC) zurückging.

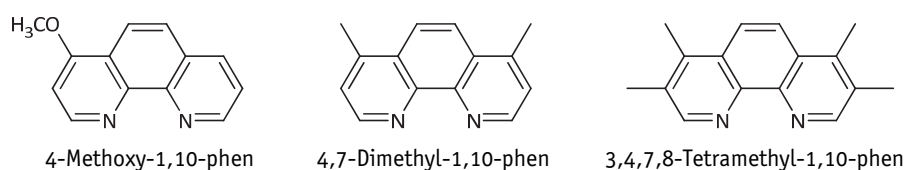


**Abbildung 1.7:** Beispiele für in der reduktiven Carbonylierung verwendete Cokatalysatoren.

Kurz darauf publiziert dieselbe Arbeitsgruppe um RAGAINI eine neue Bestmarke in der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol.<sup>[96-97]</sup> Mit einem deutlichen Überschuss an

<sup>3</sup> Die unterschiedlichen Säuren besaßen  $pK_a$ -Werte zwischen 1.75 und 5.52.

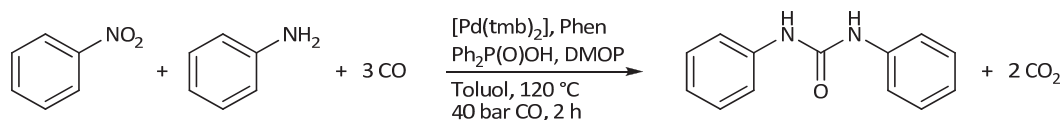
85 %iger Phosphorsäure und anderen phosphorbasierten Säuren, etwa  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  (Abbildung 1.7), gegenüber dem eingesetzten Palladium-Katalysator konnten TOF-Werte von bis zu  $6000 \text{ h}^{-1}$  erreicht werden. Die bis dahin höchsten publizierten TOF-Werte waren  $1600 \text{ h}^{-1}$  von DRENT und  $960 \text{ h}^{-1}$  von SANTI *et al.*<sup>[83, 103]</sup> Erstmals war es möglich, bei hohen  $\text{PhNO}_2/\text{Pd}$ -Verhältnissen von bis zu 10000 (0.01 mol% Pd) zu arbeiten. Gleichzeitig inhibierte der Säurezusatz die Bildung der Nebenprodukte Azoxybenzol und Azobenzol.<sup>[104]</sup> Die Autorengruppe hat das Phen/Pd-Verhältnis sowie die dem Nitrobenzol zugesetzte Anilinmenge weiter optimiert. Wie in der Literatur allgemein bekannt, war auch hier ein beschleunigender Effekt durch zugefügtes Anilin zu beobachten.<sup>[37, 48-49, 51]</sup> Durch den Zusatz verringert sich die Induktionszeit, bei der das intermediär auftretende Anilin erst aus Nitrobenzol gebildet werden muss, bevor die eigentliche Katalyse beginnt. Eine von Beginn an vorhandene Menge von 4 mol%, bezogen auf Nitrobenzol, beschleunigt die Reaktion in der ersten Stunde um den Faktor vier. Das optimierte System wies folgende Zusammensetzung auf:  $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } [\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{BF}_4)_2$  mit Pd/Phen/ $\text{PhNH}_2$ /85 %iger  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PhNO}_2 = 1/100/200/682/7500$  in 15 mL Methanol und 0.5 mL DMOP. Nach 1 h bei 100 bar CO und  $170^\circ\text{C}$  wurden ein Umsatz von 81% und eine Carbamat-Selektivität von 88% ermittelt.



**Abbildung 1.8:** Drei Beispiele der besten eingesetzten Phenanthroline.

Als Konsequenz intensiver mechanistischer Untersuchungen<sup>[105]</sup> konnten FERRETTI *et al.* durch neu synthetisierte unsymmetrische Phenanthrolinderivate nochmals eine Aktivitätssteigerung erzielen.<sup>[106]</sup> Aufgrund der Arbeitshypothese, dass hemilabile Liganden die Aktivität des Katalysators erhöhen könnten, wurden verschiedene unsymmetrisch substituierte Phen-Derivate synthetisiert und getestet. Mit 4-Methoxy-1,10-phenanthrolin (Abbildung 1.8) als Spitzenreiter konnte der aktuelle Umsatz-TOF-Höchstwert<sup>4</sup> von  $7900 \text{ h}^{-1}$  für die Carbonylierung von Nitrobenzol erzielt werden. Bei folgenden experimentellen Daten wurde dieser Wert erhalten:  $7.1 \cdot 10^{-5} \text{ mmol } [\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{O-phen})_2](\text{BF}_4)_2$  mit Pd/4- $\text{CH}_3\text{O-Phen}/\text{PhNH}_2$ /85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PhNO}_2 = 1/225/400/1400/15200$  in 1 mL Methanol und 34  $\mu\text{L}$  DMOP bei  $170^\circ\text{C}$  und 100 bar für 1.5 h.

<sup>4</sup> TOF bezogen auf Substrat Nitrobenzol



**Abbildung 1.9:** GASPERINI *et al.*<sup>[99]</sup> untersuchten die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol in Gegenwart von Anilin zu *N,N'*-Diphenylharnstoff. tmb = 2,4,6-Trimethylbenzoat.

GASPERINI *et al.*<sup>[99]</sup> optimierten das Pd/Phen-System auch hinsichtlich der Darstellung von Diarylharnstoffen über die reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten. Entsprechend Gleichung 3 und Abbildung 1.9 wurden der Nitroaromat und der korrespondierende Aminoaromat im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Variation dieses Verhältnisses führte jeweils zu schlechteren Ergebnissen. Relativ geringe Mengen an  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  (Säure/Pd = 4.4) führten nicht nur zu einer Verdopplung des Umsatzes, sondern auch zu einer deutlich gesteigerten Selektivität zu Gunsten des Harnstoffs, da um ein Vielfaches weniger Nebenprodukt Azoxybenzol gebildet wurde. Aufgrund der teilweise widersprüchlichen Berichte in der Literatur<sup>[79, 81, 86-87]</sup> bezüglich des Chlorids als Promotor bzw. Inhibitor wurden von den Autoren auch diesbezüglich Untersuchungen durchgeführt. Bei minimalen Mengen von  $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{Cl}/\text{Pd} = 0.2$  konnte eine signifikante Umsatzsteigerung beobachtet werden. Im Vergleich zu den sehr hohen TOF-Werten für die Carbamatherstellung erscheinen die hier erreichten Werte von 40 bis  $95 \text{ h}^{-1}$  eher gering ( $0.030 \text{ mmol} [\text{Pd}(\text{tmb})_2]^5$  mit Pd/Phen/Säure/ $\text{PhNO}_2/\text{PhNH}_2 = 1/4/4.4/300/300$  bei  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$ , 40 bar CO, 8 mL Toluol für 2 h).

**Tabelle 1.1:** Übersicht über die besten homogenen Palladiumsysteme für die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol zu Methyl-*N*-phenylcarbamate.

DRENT 1990 <sup>[83]</sup>	RAGAINI <i>et al.</i> 2003 <sup>[96-97]</sup>	FERRETTI <i>et al.</i> 2010 <sup>[106]</sup>
1 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1 $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{BF}_4)_2$	1 $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{O-phen})_2](\text{BF}_4)_2$
45.5 Phen	100 Phen	225 Phen
30.3 TsOH	682 85 %ige $\text{H}_3\text{PO}_4$	1400 85 %ige $\text{H}_3\text{PO}_4$
2210 $\text{PhNO}_2$	7500 $\text{PhNO}_2$	15200 $\text{PhNO}_2$
–	200 $\text{PhNH}_2$	400 $\text{PhNH}_2$
–	DMOP	DMOP
Methanol	Methanol	Methanol
$135 \text{ } ^\circ\text{C}$	$170 \text{ } ^\circ\text{C}$	$170 \text{ } ^\circ\text{C}$
60 bar CO	100 bar CO	100 bar CO
keine Angabe	1 h	1.5 h
$1600 \text{ h}^{-1}$	$6000 \text{ h}^{-1}$	$7900 \text{ h}^{-1}$

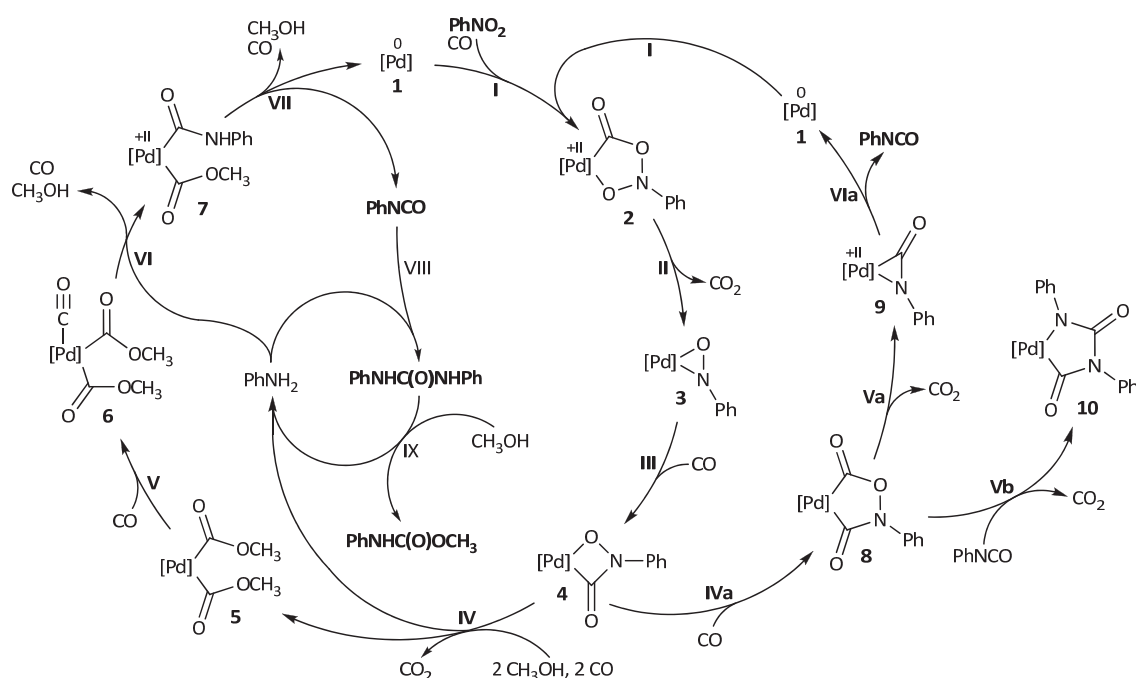
Im Vergleich dazu konnten SHI *et al.* bei der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol und Anilin (NB/AN = 1) zu Diphenylharnstoff mit einem heterogenen System, einer auf Kieselgel immobilisierten  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]\text{-IL}$  (0.15 Gew% Pd - 35 Gew%  $\text{DMImBF}_4/\text{Kiesel-}$

<sup>5</sup> mit tmb = 2,4,6-Trimethylbenzoat

gel), eine TOF von  $7440 \text{ h}^{-1}$  erzielen.<sup>[107]</sup> Mit einer immobilisiertem  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]\text{-IL}$  (0.11 Gew% Rh - 35 Gew%  $\text{DMIImBF}_4/\text{Kieselgel}$ ) wurden sogar TOF-Werte von über  $11000 \text{ h}^{-1}$  erreicht. Es gilt zu beachten, dass die Autoren die TOF-Werte basierend auf die umgesetzte Menge Substrat angegeben haben. Da pro Diphenylharnstoff zwei Substratmoleküle verbraucht werden, sollten die TOF-Werte halbiert werden. Zusammenfassend zeigt Tabelle 1.1 eine Übersicht über die Zusammensetzung der besten homogenen Palladiumsysteme für die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol zu Methyl-*N*-phenylcarbammat.

### 1.3.3. Mechanistische Vorstellungen Pd/Phen-Systeme

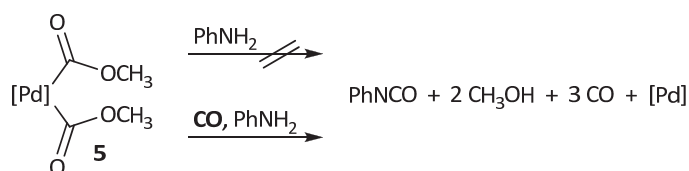
Mit der zunehmenden Erforschung der Carbonylierung von Nitro- und Aminoaromaten wurden immer mehr mögliche Katalysezyklen postuliert. Während wenige Reaktionsschritte detailliert an isolierten und charakterisierten Intermediaten untersucht werden konnten, sind andere Schritte weiterhin nur spekulativer Natur. Im Folgenden wird ein plausibler mechanistischer Verlauf der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol, auf Basis des viel erforschten Pd/Phen-Systems, anhand publizierter Daten detailliert diskutiert. Die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol mit  $[\text{Pd}(\text{phen})\text{X}_2]$ -Komplexen führt in Methanol je nach Reaktionsbedingungen zu Diphenylharnstoff oder Methyl-*N*-phenylcarbammat, während unter aprotischen Bedingungen Isocyanate erhalten werden können (Gleichungen 1–3).



**Abbildung 1.10:** Mechanismusvorschlag der palladiumkomplexbekatalysierten reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol mit  $[\text{Pd}] = [\text{Pd}(\text{phen})]$ .

Basierend auf den publizierten Ergebnissen in der Literatur und bekannter Komplexe anderer Metalle ist in Abbildung 1.10 ein Mechanismusvorschlag gezeigt. Die Katalyse verläuft dabei zwischen den beiden Oxidationsstufen 0 und +II des Palladiums. Ähnliche aber auch deutlich abweichende mechanistische Vorstellungen beschrieb bereits PAUL in seinem umfassenden Review aus dem Jahr 2000.<sup>[37]</sup>

Als Schlüsselintermediate werden der Di(methoxycarbonyl)-Palladiumkomplex **5** sowie der Metallazyklus **8** angesehen. Beide Verbindungen konnten unter katalyseähnlichen Bedingungen dargestellt und isoliert werden. In separaten Versuchen war es mit beiden Intermediaten möglich Arylisocyanate zu bilden. Metallazyklus **8** wurde von LECONTE *et al.* bereits 1990 isoliert und publiziert.<sup>[91]</sup> Mehreren Arbeitsgruppen gelang Jahre später die strukturelle Charakterisierung und schrieben dieser eine entscheidende Rolle in der Katalyse zu.<sup>[108-110]</sup> Bereits durch Erhitzen unter CO setzt das Intermediat Phenylisocyanat frei. Der Di(methoxycarbonyl)-Palladiumkomplex **5** wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen synthetisiert.<sup>[111-113]</sup> Eine Isolierung unter exakten Katalysebedingungen war bisher nicht möglich, jedoch konnten GALLO *et al.* ausgehend von  $[\text{Pd}(\text{phen})\text{L}]$  (L = Dibenzylidenaceton, Benzochinon) und Nitrosobenzol zeigen, dass eine Darstellung unter Bedingungen ähnlich denen der Katalyse möglich ist.<sup>[105, 114]</sup> In Gegenwart von Anilinderivaten unterliegt  $[\text{Pd}(\text{phen})\{\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3\}_2]$  **5** einer Aminolyse und reduktiven Eliminierung zu Arylisocyanat und Pd(0)-Verbindungen.<sup>[105]</sup> Die Bildung des intermediären Isocyanats konnte für das sterisch anspruchsvolle 2,6-Diisopropylanilin eindeutig nachgewiesen werden.<sup>[105]</sup> Sonstige Isocyanate können durch Methanol zum Methylcarbamat und mit Anilinderivaten zum Harnstoff abgefangen werden. Letztere ist die schnellere Reaktion.<sup>[115]</sup> Bei Temperaturen oberhalb von 120 °C tritt in Gegenwart von Methanol eine Alkoholyse des Harnstoffes zu MPC und Anilin ein (Schritt **IX**). Die beschriebene Aminolyse (Schritte **V** bis **VII**) von  $[\text{Pd}(\text{phen})\{\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3\}_2]$  **5** wird von Säuren beschleunigt, sodass diese bereits bei Raumtemperatur hinreichend schnell abläuft. Verbindung **5** konnte erfolgreich als Katalysator in der reduktiven Carbonylierung eingesetzt werden und erreichte hierbei sogar bis zu 25% höhere Umsätze als der vergleichbare Präkursor  $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{BF}_4)_2$ .<sup>[114]</sup>



**Abbildung 1.11:** Reaktion von **5** mit Anilin tritt nur in Gegenwart von Kohlenmonoxid ein.

RAGAINI *et al.* führten kürzlich intensive Untersuchungen zur Reaktivität von Intermediat **5** gegenüber Aminen, Carbonsäuren und Kohlenmonoxid durch.<sup>[105]</sup> Die Autorengruppe



legte dar, dass in isolierten Versuchen von Verbindung **5** mit *p*-Toluidin nur in Gegenwart von Kohlenmonoxid – mit und ohne Carbonsäurezusatz – reagiert (Abbildung 1.11). In Abwesenheit von CO und Amin konnte zudem keine Reaktion zwischen Komplex **5** und der Carbonsäure beobachtet werden. Aufgrund der zusätzlich gewonnen kinetischen und spektroskopischen Daten vermuten die Autoren, dass zunächst die Bildung eines Carbonylkomplexes **6** stattfindet, welcher im Anschluss mit Anilin gemäß Schritt **VI** zum Carbamoylkomplex **7** reagiert. Intensive Bemühungen, Carbonylkomplexe des Typs **6** darzustellen und strukturell zu charakterisieren scheiterten an deren Instabilität, jedoch gelang es, die wesentlich stabilere Dichlorospezies  $[\text{Pd}(\text{neoc})(\text{CO})\text{Cl}_2]$ <sup>6</sup> strukturell zu charakterisieren.<sup>[105]</sup> Die in Abbildung 1.12 gezeigte Modellverbindung wies erstaunlicherweise nur eine schwache Koordination zum apikalen Stickstoff des Liganden auf. Diese Beobachtung führte zur Entwicklung unsymmetrischer Phenanthroline, die eine enorme Aktivitätssteigerung in der reduktiven Carbonylierung offenbaren. RAGAINI *et al.* gehen aufgrund ihrer Ergebnisse zudem davon aus, dass die angesprochene Promotor-eigenschaften der Carbon- und Phosphorsäuren in Schritt **VI** zu tragen kommt.<sup>[105]</sup>

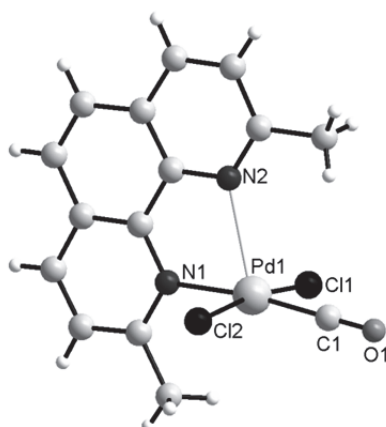
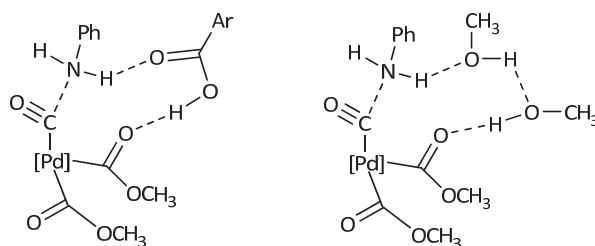


Abbildung 1.12: Struktur von  $[\text{Pd}(\text{Neoc})(\text{CO})\text{Cl}_2]$ .<sup>[105]</sup>

Diese fungieren vermutlich als bifunktionelle Aktivatoren und fördern den entscheidenden Protonentransfer vom Amin zur *cis*-ständigen Methoxycarbonylfunktionalität (Abbildung 1.13). Die Säure wird dabei als typischer Cokatalysator nicht verbraucht und taucht somit in der Nettoreaktionsgleichung nicht auf. Die Beschleunigung liegt darin begründet, dass für den beschriebenen Protonentransfer nur ein Molekül Säure benötigt wird, während ohne Säure zwei Moleküle Methanol dafür nötig sind (Abbildung 1.13). Dies wirkt sich letztlich positiv auf die Aktivierungsentropie aus, wie die Forschergruppe belegt. Auch WEHMAN *et al.* schrieben dem vermuteten Protonentransfer eine entscheidende Rolle in der Aktivität als Cokatalysator zu.<sup>[101]</sup>

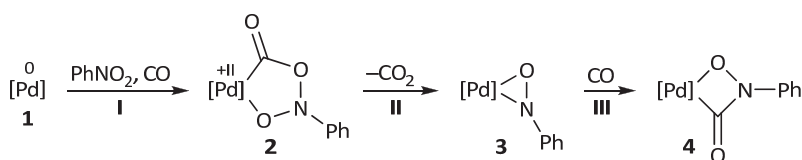
<sup>6</sup> Neoc = Neocuproin, 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin





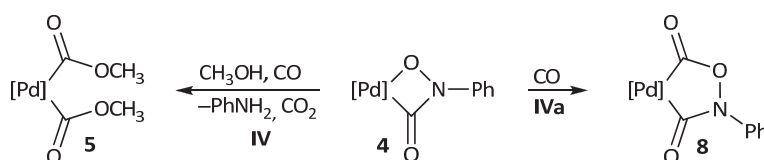
**Abbildung 1.13:** Bifunktionelle Aktivierung einer aromatischen Carbonsäure im Vergleich zu Methanol.

Der genaue Reaktionsverlauf zu den Schlüsselintermediaten **5** und **8** ist dagegen weniger verstanden. Anhand isolierter Verbindungen anderer Metalle und deren ähnliche Reaktionsweisen scheinen folgende Schritte plausibel zu sein: Zunächst tritt, wie auch für die direkte Carbonylierung vermutet, eine schrittweise Desoxygenierung des Nitrobenzols ein (Abbildung 1.14).<sup>[37]</sup> In Schritt **I** wird mit Kohlenmonoxid und Nitrobenzol unter oxidativer Addition am Palladium der Metallazyklus **2** gebildet. In einer Decarboxylierungsreaktion wird dieser in das Nitrosoaddukt **3** überführt. Für Metallazyklus **2** gibt es bisher kein Beispiel, weshalb die Bildung einer solchen Spezies spekulativer Natur ist.  $\eta^2$ -Nitrosoaddukte **3** konnten dagegen für Platin und Ruthenium synthetisiert werden.<sup>[116-120]</sup> Skoog *et al.* beispielsweise erhielten  $[\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_2(\eta^2\text{-ONAr})]$  aus der Umsetzung von  $[\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_3]$  mit Nitrobenzol, was zugleich den ersten Desoxygenierungsschritt (Kombination der Schritte **I** und **II**) im Falle von Ruthenium als Katalysator bestätigt.<sup>[119-120]</sup>



**Abbildung 1.14:** Vermutete schrittweise palladiumkomplexe-katalysierte Desoxygenierung von Nitrobenzol.

Wie in Schritt **III** gezeigt, folgt eine CO-Insertion in die Pd-N-Bindung des Nitrosokomplexes **3** unter Bildung von Metallazyklus **4**. Auch für die Verbindung **4** gibt es ein Beispiel von GARGULAK *et al.* aus der intensiv untersuchten rutheniumkatalysierten reduktiven Carbonylierung.<sup>[121-122]</sup>

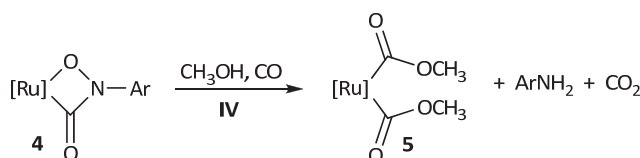


**Abbildung 1.15:** Bildung der Schlüsselintermediate **5** und **8** ausgehend vom Metallazyklus **4**.

Ausgehend vom Metallazyklus **4** sind für die Bildung der Schlüsselintermediate **5** und **8** zwei verschiedene Reaktionswege denkbar (Abbildung 1.15):

1) Eine CO-Insertion (Schritt **IVa**) in die Palladium-Stickstoff-Bindung der Komplexverbindung **4** führt direkt zu Intermediat **8**. Eine nachfolgende Decarboxylierung generiert den Isocyanatokomplex **9**, welcher reaktiv zu Phenylisocyanat sowie dem Pd(0)-Startkomplex **1** eliminiert. Für Nickel existiert mit  $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\eta^2\text{-PhNCO})]$  ein Beispiel für einen Isocyanatokomplex.<sup>[123]</sup> Der gezeigte Weg wird vor allem für die direkte reduktive Carbonylierung zu Isocyanaten in Abwesenheit von Alkoholen diskutiert. PAUL *et al.* konnten zudem in umfangreichen Modellreaktionen eine mögliche Erklärung für die bei der direkten Carbonylierung auftretende Katalysatordeaktivierung liefern.<sup>[124]</sup> In Gegenwart von CO und Überschuss Isocyanat wurde Metallazyklus **8** zur scheinbar thermisch stabilen und unreaktiven Verbindung **10** umgesetzt (Schritt **Vb**). Eine weitere Umsetzung war selbst in Gegenwart der als Cokatalysator bekannten 2,3,5,6-Tetramethylbenzoesäure nicht möglich.<sup>[124]</sup> Mit diesen Erkenntnissen ist eine Katalysatorvergiftung mit dem eigentlichen Katalyseprodukt Isocyanat denkbar.

2) Wird die reduktive Carbonylierung in Gegenwart von Alkoholen wie Methanol durchgeführt, wird mit Schritt **IV** zum Schlüsselintermediat **5** ein anderer Verlauf favorisiert.<sup>[105]</sup> Anfang der 70er Jahre wurde davon ausgegangen, dass der Alkohol lediglich als Isocyanat-Fänger fungiert und der Katalysemechanismus unverändert bleibt.<sup>[37]</sup> Dies erklärt jedoch nicht, dass die Gegenwart sowie Art des Alkohols einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität des Systems hat.<sup>[37]</sup> Infolge dessen ist ein aktives Eingreifen von Methanol und Bildung von Di(methoxycarbonyl)verbindungen **5** plausibel. Die Reaktion von Verbindung **4** zu Spezies **5** (Schritt **IV**) ist hier vereinfacht dargestellt und dürfte tatsächlich über mehrere Zwischenstufen ablaufen. Konkret konnte Schritt **IV** bereits für Ruthenium nachvollzogen werden: GARGULAK *et al.* publizierten, dass die Umsetzung des zur Verbindung **4** ähnlichen Komplex  $[\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Ar})\text{O}\}-\kappa\text{O},\kappa\text{C}]$  mit Methanol und CO zur Di(methoxycarbonyl)spezies  $[\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3\}_2]$  sowie freiem Anilin führt (Abbildung 1.16).<sup>[115, 122]</sup> In diesem Schritt wird das Katalyseintermediat Anilin gebildet und freigesetzt. Von mehreren Arbeitsgruppen wurde postuliert, dass die analoge Di(methoxycarbonyl)-Verbindung **5** des Palladiums in der reduktiven und auch oxidativen Carbonylierung ein Intermediat darstellt, da dieses mit Aminen zu substituierten Harnstoffen reagiert.<sup>[101, 112, 114]</sup>



**Abbildung 1.16:** Von GARGULAK *et al.*<sup>[115, 122]</sup> beobachtete Reaktion eines Rutheniumkomplexes vom Typ **4** zum Di(methoxycarbonyl)-Komplex **5** mit  $[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_2]$ .

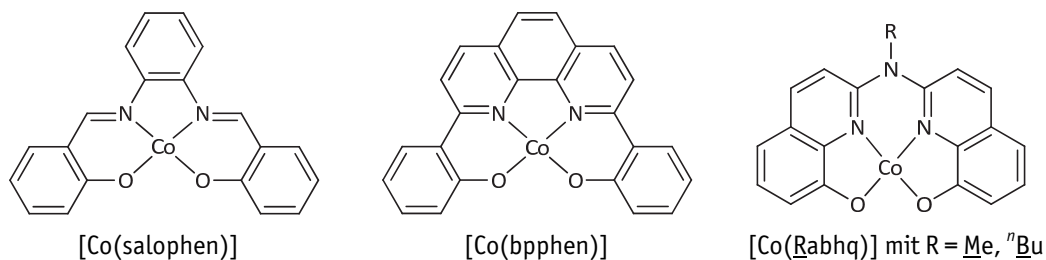
Zusammenfassend handelt es sich um einen komplizierten Ablauf verschiedener Gleichgewichtsreaktionen zwischen einer Vielzahl an Metallazyklen. Der tatsächliche Reaktionsablauf dürfte erheblich von den aktuell vorliegenden Konzentrationsverhältnissen aller Reaktanden abhängig sein. Da sich diese Verhältnisse im Verlauf einer Katalyse ändern, können durchaus auch andere Reaktionskanäle an Relevanz gewinnen.

#### **1.4. Redoxcarbonylierung von Nitro- und Aminoaromaten nach Gleichungen 4 und 5**

In der Literatur wurde für die palladium- und rutheniumkatalysierte reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten zu Harnstoffen häufiger die Konkurrenz zwischen den Gleichungen 3 und 5 beschrieben und diskutiert.<sup>[37, 48, 51, 82, 99, 125]</sup> Es ist hinreichend bekannt, dass der Zusatz von Anilin als Promotor einen deutlichen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, weshalb mehrere Arbeitsgruppen den Effekt unterschiedlicher Mengen Anilin untersuchten.<sup>[99, 122, 126]</sup> Je nach aktuell vorliegendem AN/NB-Konzentrationsverhältnissen, Katalysatorsystem und Reaktionstemperatur sind auch Umsätze zwischen den idealisierten Grenzfällen der Gleichungen 3 und 5 zu finden, wobei unter optimalen Bedingungen Anilin meist in stöchiometrischen Mengen gemäß Gleichung 3 eingesetzt wird.<sup>[99]</sup> So dominiert beispielsweise beim Pd/Phosphin-System der Reaktionspfad gemäß Gleichung 5, wenn Triphenylphosphin als Ligand fungiert.<sup>[51]</sup> Wird stattdessen ein chelatierender Phosphinligand eingesetzt, wird mit zunehmender Kettenlänge zwischen den beiden Phosphoratomen eine Verlagerung der Reaktionsstöchiometrie in Richtung von Gleichung 3 beobachtet. Häufig gehen jedoch höhere Anilingehalte auch mit erhöhten Mengen an Nebenprodukt Azoxybenzol einher. Dagegen beobachteten MUKHERJEE und SAHA bei einer rhodiumkatalysierten Carbonylierung nur unwesentliche Unterschiede in Umsatz und Selektivität bei einem Verhältnis von Anilin zu Nitrobenzol im Bereich von 0.5 bis 4.<sup>[127-128]</sup>

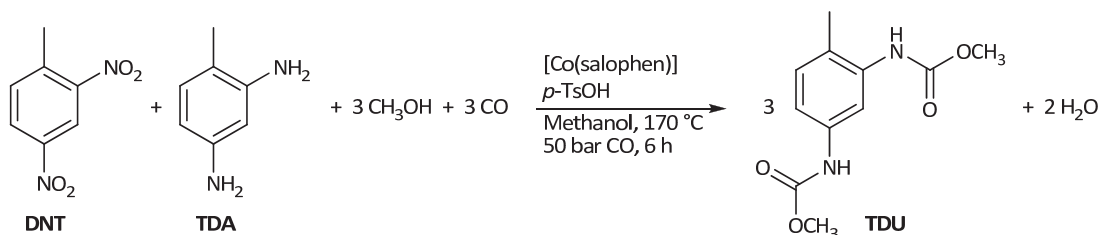
#### **Cobalt-Komplex-Katalysatoren**

Während bei den Palladiumkomplex-basierten Carbonylierungsreaktionen die Redoxcarbonylierung gemäß Gleichungen 4 und 5 bisher nicht als eigenständige Katalyse gesehen wurde, ist dagegen bei der cobaltkomplekkatalysierten Carbonylierung eine deutliche Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Anilin und Nitrobenzol zu beobachten. Ein Beispiel für die Einhaltung der exakten Stöchiometrie der Redoxcarbonylierung zeigt sich unter Verwendung von Cobalt-SCHIFF-Basenkomplexen wie [Co(salophen)] sowie verwandte tetradentate dianionische N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ligandsysteme (Abbildung 1.17). Diese konnten für die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin zu MPC wie auch DPU erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[18, 129-131]</sup>



**Abbildung 1.17:** Beispiel Cobaltkomplexe mit tetradentaten dianionischen  $N_2O_2$ -Ligandensystemen.

Wie SUNDERMEYER und MEI in ihren Studien zu unterschiedlichen Verhältnissen von AN/NB = 0 bis 5 zeigen konnten, durchlaufen Ausbeute an MPC, Umsatz von NB und Selektivität bezüglich MPC ein Maximum bei AN/NB = 2.<sup>[131-132]</sup> Bei höheren Verhältnissen wird ein deutlicher Rückgang in der Selektivität erhalten, bei niedrigeren über einen großen Bereich eine sehr hohe Selektivität von 93–97%, jedoch nimmt der Umsatz mit niedriger werdenden Verhältnissen stetig ab. Wie auch bei vielen anderen Metallen ist der Zusatz eines Säurepromotors essentiell für hohe Umsätze und Selektivitäten. Neben PTS lieferte vor allem die Trifluormethansulfonsäure (TFSA) sehr gute Ergebnisse. Mit 0.05 mmol [Co(salophen)] konnte unter optimierten Bedingungen von Co/TFSA/NB/AN = 1/1/200/400 in 10.4 mL Methanol und bei 170 °C, 50 bar CO für 7 h ein Umsatz von 82% (AN und NB) mit einer Selektivität von 98% bezüglich MPC erhalten werden. Da sowohl Anilin als auch Nitrobenzol in das Produkt eingehen, liegt insgesamt ein katalytisches Verhältnis von Substrat/Kat = 600 (0.17 mol% Kat) vor. Zudem lässt sich das System auch auf die Carbonylierung von DNT und 2,4-Toluyldiamin (TDA) übertragen (Abbildung 1.18).<sup>[131]</sup> Es konnten 93% Toluol-2,4-methyl-dicarbamat bei einem katalytischen Verhältnis von (DNT+TDA)/Kat = 150 (0.07 mol%) erhalten werden.



**Abbildung 1.18:** [Co(salophen)]-katalysierte Redoxcarbonylierung von DNT und TDA zum Dicarbamat TDU.

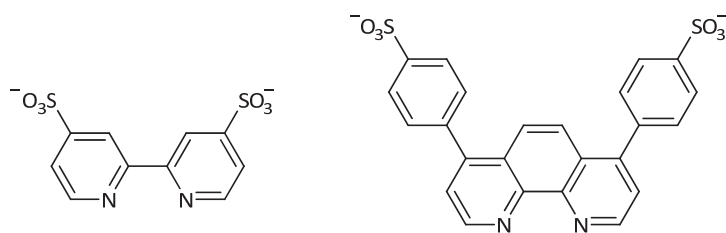
Gerade in Hinblick auf den Kostenunterschied zwischen dem günstigen 3d-Metall Cobalt und den teuren Edelmetallen könnte dieses Katalysatorsystem nach weiteren Verbesserungen eine interessante Alternative darstellen. Zudem bestehen weitere Vorteile in den geringen Mengen an notwendigem Cokatalysator PTS sowie im Verzicht auf korrosive Halogenidzusätze. Trotzdem ist das System zum jetzigen Zeitpunk mit Reaktionszeiten von 6 bis 7 h und damit niedrigen TOF-Werten keineswegs konkurrenzfähig.

## 1.5. Oxidative Carbonylierung von Aminoaromaten nach Gleichungen 6 und 7

Die palladium-, cobalt-, nickel- und manganvermittelte Carbonylierung von Anilin zu Diphenylharnstoff ohne Sauerstoff als Oxidationsmittel wurde in der Literatur von REPPE<sup>[133]</sup>, NATTA *et al.*<sup>[134]</sup>, ALIEV *et al.*<sup>[135]</sup>, CALDERAZZO<sup>[136]</sup> und TSUJI *et al.*<sup>[137]</sup> schon sehr früh beschrieben, wobei die erhaltenen Harnstoffe häufig auch als unerwartete Nebenprodukte auftraten. Beginnend im Jahre 1980 wurden in mehreren Patenten Verfahren zur Herstellung von Carbamaten beansprucht.<sup>[138-142]</sup> Bei den beschriebenen Systemen handelt es sich meist um Edelmetallkatalysatoren mit Halogenidzusätzen und weitere Metallverbindungen als Cokatalysatoren, die in Gegenwart von Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Alkoholen, Amine wie Anilin zum entsprechenden Carbamat carbonylieren. Aber auch die Verwendung von Schwefel, Selen und deren Verbindungen wurden beschrieben. FUKUOKA *et al.* publizierten 1984 die oxidative Carbonylierung von Aminen mittels Pd, Ru, Rh, Ir und Pt mit Alkalihalogeniden als Promotoren,<sup>[143-144]</sup> worauf bis heute eine Vielzahl an Publikationen zur oxidativen Carbonylierung mit Verbindungen von Mn,<sup>[145]</sup> Co,<sup>[146-156]</sup> Ni,<sup>[157]</sup> Cu,<sup>[150, 158-160]</sup> Ru,<sup>[161-163]</sup> Rh,<sup>[144, 162, 164-166]</sup> Pd,<sup>[113, 159, 167-183]</sup> Au,<sup>[184-186]</sup> S<sup>[187]</sup> und Se<sup>[188-194]</sup> folgte. Zur oxidativen Carbonylierung wurden zwei aktuellere Übersichtsarbeiten veröffentlicht, die jedoch nicht umfassend sind.<sup>[53-54]</sup> Im Folgenden werden wichtige und interessante Entwicklungen der letzten Jahre anhand ausgewählter Arbeiten diskutiert.

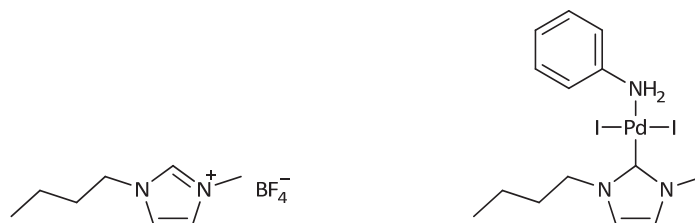
### 1.5.1. Palladiumbasierte Systeme

Während einige Palladiumsysteme nur geringe katalytische Verhältnisse (Substrat/Kat) und Umsätze aufweisen, konnten GABRIELE *et al.* vor allem für primäre aliphatische Amine selbst bei Verhältnissen von Amin/Pd = 5000 (0.02 mol%) sehr hohe Ausbeuten an Harnstoff > 90% erhalten.<sup>[178-179]</sup> Die Reaktionen wurden mit PdI<sub>2</sub> in Gegenwart von KI bei 100 °C und 61 bar Druck durchgeführt. Als Lösungsmittel diente 1,2-Dimethoxyethan und auffälliger Hauptbestandteil der Gasmischung stellte CO<sub>2</sub> dar (CO:Luft:CO<sub>2</sub> = 4:1:10). Ohne CO<sub>2</sub>-Zusatz wurden schlechtere Ergebnisse erhalten, wenngleich dies auch am geringeren angelegten Gesamtdruck von 20 bar liegen könnte. Die Autoren vermuten eine intermediäre Isocyanatbildung, da mit sekundären Aminen keine Reaktion zum Harnstoff eintrat. Dies ließ sich in gezielten Experimenten direkt, aber ebenso durch Bildung unsymmetrischer Harnstoffe indirekt nachweisen. Nachteile sind in den langen Reaktionszeiten von bis zu 15 h und in der deutlich geringeren Aktivität gegenüber aromatischen Substraten wie Anilin zu sehen.



**Abbildung 1.19:** Von DIDGIKAR *et al.*<sup>[183]</sup> in der oxidativen Carbonylierung eingesetzte wasserlösliche Liganden: BipyDS (links) und BathPDS (rechts).

Während bei der reduktiven Carbonylierung von Nitroaromaten große Entwicklungsschritte mit dem sehr aktiven Pd/Phen-System gemacht wurden, sind diese bei der oxidativen Carbonylierung deutlich weniger ausgeprägt. Ein aktueller Ansatz geht in Richtung wasserlösliche Katalysatoren. DIDGIKAR *et al.* setzten in ihren Untersuchungen zur Katalyse in Zweiphasengemischen disulfoniertes Bipyridin (BipyDS) sowie Phenanthrolin (BathPDS) ein (Abbildung 1.19).<sup>[183]</sup> Mit  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{bipyDS})]$  gelang es, in Toluol-Wassergemischen unterschiedliche Aminssubstrate zum Harnstoff mit TOF-Werten von bis zu  $210 \text{ h}^{-1}$  zu carbonylieren. Deutliche Vorteile liegen in der sehr guten Löslichkeit der halogenidhaltigen Promotoren sowie der einfachen Abtrennung des Katalysators von Substrat und Produktphase. Bei einem wiederholten Einsatz des zurückgewonnen Katalysators fiel dessen Aktivität bis zum fünften Zyklus nur geringfügig ab. Lediglich der Promotor Iodid musste nachgegeben werden. Einen anderen Weg zur leichteren Abtrennbarkeit des Katalysatorsystems wählten SHI *et al.* für die oxidative Carbonylierung von Anilin zu MPC.<sup>[195]</sup> Aufgrund der höheren Löslichkeit von  $[\text{Pd}(\text{Phen})\text{Cl}_2]$  in ionischen Flüssigkeiten (IL) wie  $\text{BMIMPF}_6$  und  $\text{BMIMBF}_4$ <sup>7</sup> gegenüber Methanol und Wasser, setzten die Autoren eine definierte Menge IL zur methanolischen Reaktionsmischung zu (Abbildung 1.20). Nach 1 h bei  $175^\circ\text{C}$  wurde die Mischung zur einfachen Trennung von Produkt und Katalysator mit Wasser versetzt und aufgearbeitet. Nach einem Trocknungsschritt ließen sich die IL und der darin enthaltene Katalysator erneut einsetzen. Durch den IL-Zusatz konnten mit diesem System zugleich sehr hohe TOF-Werte von bis zu  $4540 \text{ h}^{-1}$  bezogen auf MPC erzielt werden. Aufgrund der Ergebnisse gehen die Autoren nicht davon aus, dass sich *in situ* ein Pd-Carbenkomplex aus der Imidazolium-basierten IL gebildet hat.

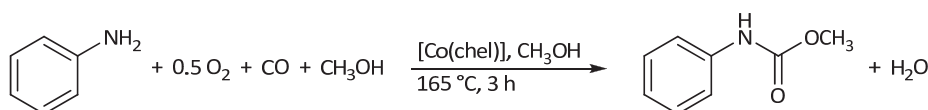


**Abbildung 1.20:** Von SHI *et al.*<sup>[195]</sup> eingesetzte ionische Flüssigkeit  $\text{BMIMPF}_6$  (links) und von ZHENG *et al.*<sup>[181-182]</sup> verwendeter *N*-heterozyklischer Palladium-Carbenkomplex (rechts).

<sup>7</sup> BMIM = 1-Butyl-3-methylimidazolium

Dass jedoch mit Palladium und *N*-heterozyklischen Carbenliganden (Pd/NHC) ähnlich hohe TOF-Werte in Dimethylformamid auch ohne Gegenwart einer IL erreicht werden können, zeigten erstmals ZHENG *et al.* mit ihren Ergebnissen im Jahr 2007 (Abbildung 1.20).<sup>[181-182]</sup> Mit den temperatur-, luft- und feuchtigkeitsstabilen Komplexen konnte bei sehr niedrigen Beladungen von 0.02 mol% (AN/Pd = 5000) ohne Zusatz eines Promotors oder Cokatalysators vollständiger Umsatz von AN zu DPU, und eine Selektivität von 99% erhalten werden. Es werden Umsatz-TOF-Werte<sup>8</sup> von bis zu 4900 h<sup>-1</sup> erhalten, was umgerechnet einen Produkt-TOF von etwa 2450 entspricht, da zwei Substratmoleküle AN in ein Produktmolekül DPU eingehen.

### 1.5.2. Cobalt-Komplex-Systeme



**Abbildung 1.21:** Cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol (chel = N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Chelatligand).

Wie bei der reduktiven Carbonylierung wurden auch bei der oxidativen Carbonylierung weitere Systeme abseits der bekannten auf ihre Aktivität getestet und teilweise verbessert. So wurde neben Ruthenium,<sup>[161-162, 166]</sup> Kupfer<sup>[150, 158-160]</sup> und Nickel<sup>[157]</sup> auch Cobalt<sup>[18, 146-156]</sup> in Form von SCHIFF-Basen-Komplexen wie [Co(salen)] untersucht, da diese Cobaltkomplexe erheblich günstiger als die Palladiumsysteme sind. BENEDINI *et al.* nutzten das Wissen um die reversible Sauerstoffaktivierung<sup>[196-198]</sup> an [Co(salen)] für die oxidative Carbonylierung von 1-Adamantylamin und verschiedene Aniline.<sup>[148]</sup> Die zu Beginn erhaltenen schlechten Ergebnisse bei hohen Katalysatorkonzentrationen konnten von MADDINELLI *et al.* deutlich optimiert werden.<sup>[151]</sup> Jedoch gelang es LEUNG *et al.* erst mit hohen Drücken und Temperaturen, sowie dem Zusatz von Iodidpromotoren, bei katalytischen Verhältnissen von Amin/Kat = 100 vollständigen Umsatz von Anilin zum Ethyl-*N*-phenylcarbammat in 3 h Reaktionszeit zu erzielen.<sup>[150, 152]</sup> OREJÓN *et al.* konnten mit neuen, salen-ähnlichen aber deutlich robusteren Ligandmotiven (z.B. [Co(bpphen)]), Abbildung 1.17) ebenfalls sehr gute Ergebnisse erreichen, die von [Co(salen)] jedoch nicht übertreffen.<sup>[154]</sup> JACOB *et al.* konnten die Reaktionsparameter für die oxidative Carbonylierung von Anilin weiter optimieren und eine Vielzahl an Cobalt-Komplexen mit tetradentaten dianionischen N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden erfolgreich einsetzen (Abbildung 1.21).<sup>[199-200]</sup> Einige davon sind unter optimierten Bedingungen deutlich aktiver als [Co(salen)], wobei mit katalytischen Verhältnissen von Amin/Kat = 200 noch immer sehr gute Ergebnisse erhalten werden. Mit [Co(*p*-Cl-salen)] konnten bei 165 °C und 40 bar CO/O<sub>2</sub> (9:1) nach 3 h 84% Umsatz bei einer Selektivität von 80% ermittelt werden. Tabelle 1.2 zeigt

<sup>8</sup> TOF bezogen auf umgesetzte Menge Aminosubstrat

eine Auswahl an unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen für die oxidative Carbonylierung mit [Co(salen)] als Katalysator. Dabei wurden jeweils deutlich voneinander abweichende Ergebnisse publiziert.

**Tabelle 1.2:** Übersicht über eine Auswahl an unterschiedlichen Katalysebedingungen und Ergebnisse der oxidativen Carbonylierung mit [Co(salen)] als Katalysator.

	BENEDINI <sup>[148]</sup>	MADDINELLI <sup>[151]</sup>	LEUNG <sup>[150]</sup>	OREJÓN <sup>[154]</sup>	JACOB <sup>[18]</sup>
Substrat	AdNH <sub>2</sub>	AdNH <sub>2</sub>	PhNH <sub>2</sub>	PhNH <sub>2</sub>	PhNH <sub>2</sub>
Alkohol	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	EtOH	<sup>n</sup> BuOH	CH <sub>3</sub> OH
Katalysatorkonz. in mol%	50	20	1	2	2
Promotor	–	–	NaI	NaI	–
Gesamtdruck in bar	1	12	69	60	40
Verhältnis O <sub>2</sub> :CO	1:1	1:5	~1:13	~1:20	1:9
Temperatur in °C	66	60	180	160	165
Dauer in h	8	72	3	3	3
Umsatz in %	100	100	100	100	95
Carbamatspezifität in %	54	61	99	62	73
Carbamatausbeute in %	54	61	99	62	69
Harnstoffausbeute in %	15	15	–	38	–

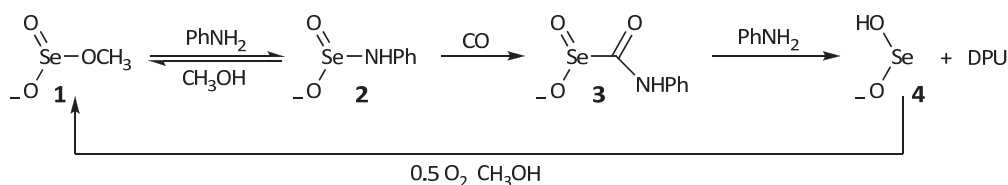
Neben der Tatsache, dass Cobalt wesentlich günstiger als die Edelmetalle ist, ist ein weiterer großer Vorteil, dass auf halogenidhaltige Promotoren vollständig verzichtet werden kann. Dies stellt für eine industrielle Anwendbarkeit einen wichtigen Gesichtspunkt dar, da korrosive Medien zu erhöhten Betriebs- und Wartungskosten führen. Allerdings sind auch bei der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung weitere Optimierungsschritte notwendig, um industriell interessante TON- und TOF-Werte zu erreichen. Diesbezüglich ist ein detaillierter Einblick in den ablaufenden Mechanismus sowie ein Wissen über auftretende Intermediate und Zwischenprodukte unabdingbar. Gerade wegen intensiver mechanistischer Untersuchungen konnten die letzten deutlichen Aktivitätssteigerungen bei der palladiumkomplexbekatalysierten reduktiven Carbonylierung von Nitroaromen erreicht werden (vgl. Abschnitt 1.3.2). Die in dieser Arbeit diskutierten mechanistischen Studien sowie eine ausführlicher Überblick über die Literatur sind in Kapitel 2 gegeben.

### 1.5.3. Selenbasierte Systeme

Beachtliche Katalyseergebnisse wurden mit dem Halbmetall Selen erreicht. Bereits anfangs der 70er Jahre berichteten SONODA und KONDO über die Darstellung von Harnstoffen und Carbamaten mit Hilfe von Selen.<sup>[201-202]</sup> KIM *et al.* gelang es mit SeO<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Anilin aber auch die technisch interessanten Diamine TDA und MDA zu den Harnstoffen umzu-



setzen.<sup>[191-192]</sup> Dabei wurden vor allem in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Methanol Selektivitäten von über 98% erreicht. Nach Angaben der Autoren war die höchste erreichte TOF  $2082\text{ h}^{-1}$ , welche bei einem katalytischen Verhältnis von  $\text{AN/Kat} = 12800$  erhalten wurde. Die Reaktionsbedingungen waren für die meisten Untersuchungen  $0.2\text{ mmol SeO}_2$  mit  $\text{Se/K}_2\text{CO}_3/\text{Substrat} = 1/5/200$  in  $25\text{ mL}$  Lösungsmittel für  $2\text{ h}$  bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  und  $68\text{ bar CO/O}_2$  (4:1). Die größten Nachteile dieser Katalyse dürften die Giftigkeit entstehender Selenverbindungen sowie deren Abtrennung von den Endprodukten sein. Je nach Einsatzgebiet der Harnstoffe und Carbamate muss dafür gesorgt werden, dass diese frei von Selenverunreinigungen sind. Gerade auch deshalb versuchte die Arbeitsgruppe analog zu oben beschriebenen Verfahren, den aktiven Katalysator in Ionischen Flüssigkeiten zu fixieren.<sup>[189-190]</sup> Sowohl imidazolium- als auch phosphonium-basierte ILs zeigten selbst bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  gute Ergebnisse. Auch fallen deutlich geringe Drücke ( $14\text{ bar}$ ) bei ansonsten ähnlichen Bedingungen auf. Die insgesamt höchste Aktivität von  $545\text{ h}^{-1}$  wurde bei  $\text{AN/Kat} = 2025$  erhalten und bleibt damit hinter dem Bestwert ohne Verwendung von ILs zurück.<sup>[189]</sup> Dagegen konnte der Selengehalt im Produkt DPU mit Hilfe der IL deutlich gesenkt werden. KIM *et al.* berichteten in einer Veröffentlichung von einem deutlich höheren TOF von  $3680\text{ h}^{-1}$ , jedoch ist aufgrund der publizierten experimentellen Daten ein TOF von etwa  $530\text{ h}^{-1}$  zu erwarten.<sup>[190]</sup>



**Abbildung 1.22:** Postulierter Verlauf der Selen-IL-basierten oxidativen Carbonylierung.<sup>[189]</sup>

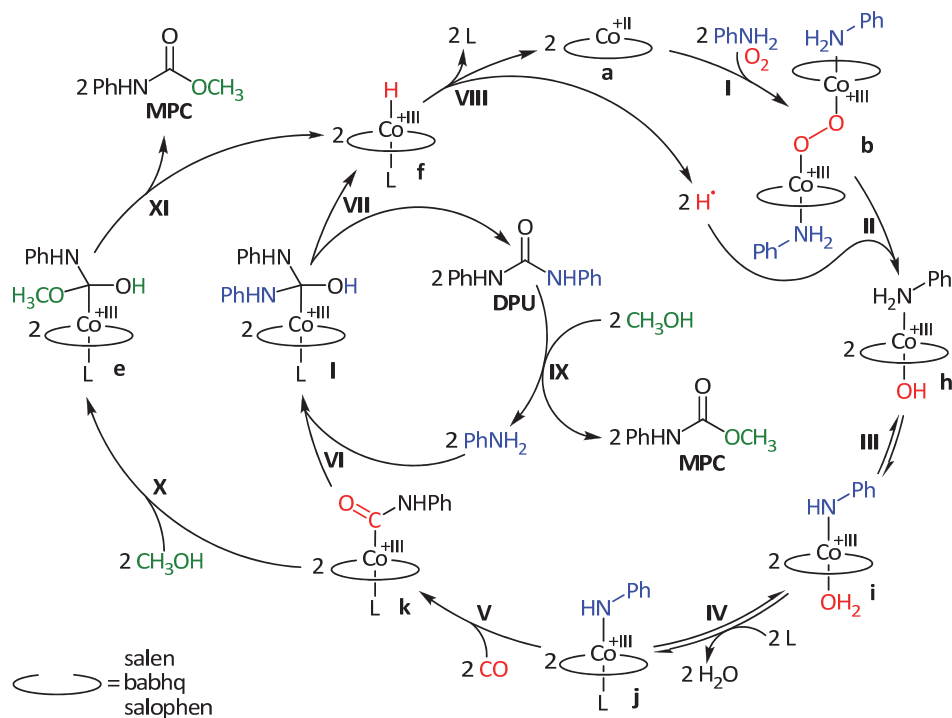
Zum Mechanismus dieser Selen-IL-basierten Katalyse ist wenig bekannt. KIM *et al.* gelang die strukturelle Charakterisierung des Katalysator-Vorläufers  $\text{K}[\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ .<sup>[190]</sup> Diese Methoxyverbindung konnte aus der methanolischen Reaktionslösung der Edukte  $\text{SeO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  isoliert werden. Die Autoren nehmen an, dass eine derartige Methoxyverbindung **1** mit Anilin zu einem Amidkomplex **2** reagiert (Abbildung 1.22). Eine nachfolgende CO-Insertion führt zum Schlüsselintermediat, einer Selenocarbamoylverbindung **3**, wie die Autoren aufgrund von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimenten vermuten.<sup>[189]</sup> In den nachfolgenden Schritten folgt ein nukleophiler Angriff von einem weiteren Äquivalent Anilin auf den Carbonylkohlenstoff der Carbamoylverbindung **3**, worauf eine reduktive Eliminierung zu Diphenylharnstoff und der Selen(II)-Verbindung **4** folgt. Durch Oxidation mit Sauerstoff in Methanol könnte der eingangs eingesetzte Selen(IV)-Methoxykomplex **1** wieder zu-rück erhalten werden.

## 1.6. Zusammenfassung

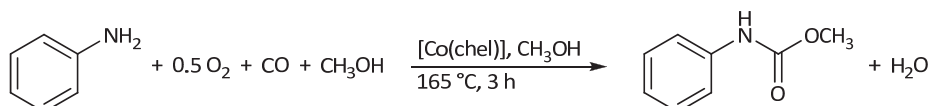
Ein Überblick über die aktuellen Entwicklungen zeigt, dass insgesamt gute Ansätze bis hin zu ernst zu nehmenden Aussichten existieren. Häufig bestehen jedoch eine mangelnde Substratbreite beziehungsweise entscheidende Schwächen bei den industriell wichtigen difunktionalisierten Substraten wie DNT. Gerade im Bereich der indirekten reduktiven Carbonylierung zu Carbamaten und Harnstoffen sind beim Pd/Phen-System große Entwicklungsschritte zu sehr hohen Aktivitäten gelungen, nicht zuletzt wegen intensiver Untersuchungen zum Mechanismus. Trotzdem reichen die aktuellen Möglichkeiten noch nicht aus, um einen etablierten Industrieprozess wie die Phosgenierung abzulösen. In Zeiten zunehmenden Umweltbewusstseins, steigender Energiekosten und höher werdenden Entsorgungskosten wird jedoch die Erforschung atomökonomischer Alternativen wichtiger denn je. Zukünftige Herausforderungen werden mehrere Punkte darstellen: So müssen vor allem die Katalysatorsysteme gegenüber den difunktionellen Substraten deutlich verbessert werden. Das Idealsystem darf keine korrosiven Reaktionsgemische erfordern, bestmöglich Nebenprodukte vermeiden und so wenige wie möglich giftige Substanzen benötigen. Eine Langzeitstabilität wird nötig sein, während aktuell bei den aktivsten Systemen meist eine relativ zügige Katalysatordesaktivierung zu verzeichnen ist. Eine leichte Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren sollte auch aus ökonomischer Sicht erstrebenswert sein. Derzeit existiert jedoch kein System, welches all diese Punkte in zufriedenstellenden Maß erfüllt.

# 2.

## Mechanistische Untersuchungen zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol



In der Einleitung wurde bereits allgemein auf die oxidative Carbonylierung von Aminoaromaten eingegangen. Sie stellt neben der reduktiven Carbonylierung und der Redoxcarbonylierung eine Alternative zur Darstellung von aromatischen Isocyanaten über die etablierte Phosgenroute dar. Neben dem für Katalysen prominenten Edelmetall Palladium gibt es eine Vielzahl an weiteren metallbasierten Katalysatorsystemen für diese Reaktion (vgl. Abschnitt 1.5). In der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER wurde vor allem die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol (Abbildung 2.1) näher untersucht und auf Produktausbeute und Selektivität optimiert.<sup>[18, 199-200]</sup>



**Abbildung 2.1:** Cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol (chel =  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Chelatligand).

Als Katalysatoren wurde eine Fülle an teils neuen Chelatkomplexen  $[\text{Co}(\text{chel})]$  eingesetzt, wobei als prominenteste Vertreter die SCHIFF-Basenkomplexe  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  und  $[\text{Co}(\text{salen})]$  zu nennen sind. Optimiert wurden verschiedene Parameter wie beispielsweise Temperatur und Druck. Daneben wurde der Einfluss von verschiedenen Promotoren und Additiven untersucht, mit der Schlussfolgerung, dass grundsätzlich auf alle Zusätze wie auf den in der Literatur häufig verwendeten Iodidpromotor<sup>[150, 152, 154]</sup> verzichtet werden kann. Dies ist wichtig, da Halogenidzusätze meist zu korrosiven Mischungen führen und damit höheren Verschleiß bzw. Kosten verursachen. Darüber hinaus konnten mit teils neuartigen Komplexen mit Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden bessere Ergebnisse als mit dem sehr bekannten  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  erhalten werden. Unangefochten aktivster Katalysator ist jedoch mit  $[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$  weiterhin ein Salen-Derivat (siehe Tabelle 2.1). Auch der Komplex  $[\text{Co}(\text{abp})]$  mit einem dreizähligen dianionischen  $\text{N}_1\text{O}_2$ -Liganden konnte ähnliche Werte wie  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  erzielen.

**Tabelle 2.1:** Die aktivsten Cobaltkatalysatoren für die oxidative Carbonylierung von Anilin.<sup>[18]</sup>

Katalysator	Umsatz in %	Ausbeute in %	Selektivität in %
$[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$	84	67	80
$[\text{Co}(\text{babhq})]$	73	50	70
$[\text{Co}(\text{mabhq})]$	66	49	74
$[\text{Co}(\text{abp})]$	65	45	69
$[\text{Co}(\text{salophen})]$	65	42	64

Ausbeute und Selektivität bezüglich MPC; Reaktionsbedingungen: Katalysatorbeladung 0.5 mol%, 165 °C, 4 bar  $\text{O}_2$ , 36 bar CO, 3 h.

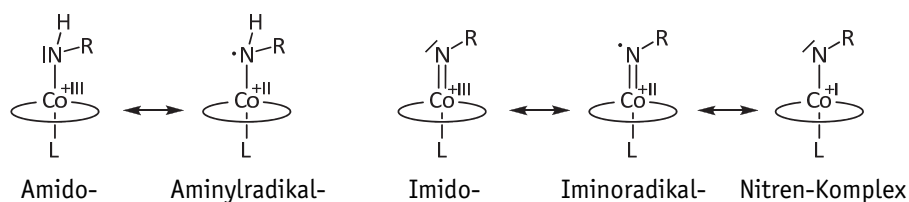
Cobaltkatalysatoren wirken vor allem in Hinblick auf die Kosten im Vergleich zu Edelmetallverbindungen attraktiv. Wenn zudem auf korrosiv wirkende Additive verzichtet werden kann, können durchaus auch höhere Katalysatorbeladungen immer noch wirtschaftlicher

sein als der Einsatz von geringeren Mengen eines Palladiumkatalysators. Trotz des Interesses nach nachhaltigeren Darstellungswegen wurde der ablaufende Mechanismus hinter der abstrakten Nettoreaktionsgleichung (Abbildung 2.1) bisher nicht intensiv untersucht. Um jedoch eine weitere Steigerung der Katalysatoraktivitäten zu erreichen ist ein Einblick in die ablaufenden Reaktionen unabdingbar. Je detaillierter die Prozesse bzw. die durchlaufenen Übergangszustände verstanden werden, desto besser können weitere gezielte Komplexmodifizierung vorgenommen werden. So konnten erst kürzlich in der palladiumkatalysierten reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol enorme Verbesserungen durch die erstmalige Synthese von unsymmetrisch substituierten Phenanthrolinliganden erzielt werden.<sup>[106]</sup> Zurückzuführen ist dieser Erfolg letztendlich auf die Erkenntnisse aus den intensiven mechanistischen Untersuchungen die zuvor gemacht worden waren.<sup>[105]</sup> Im Rahmen dieser Dissertation sollten deshalb die verschiedenen vorstellbaren Reaktionsverläufe auf Basis von bekannten Verbindungen formuliert und in experimentellen Untersuchungen auf ihre Plausibilität überprüft werden.

### Literaturwissen zu Beginn der Untersuchungen

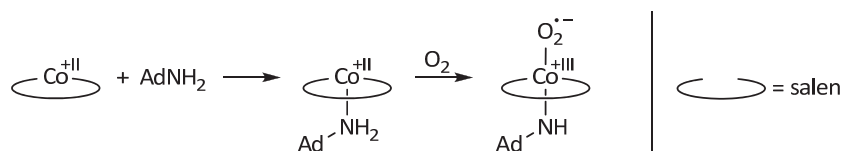
Erste Ergebnisse zur oxidativen Carbonylierung von Aminen mit  $[\text{Co}(\text{salen})]$  als Katalysator wurden von BENEDINI *et al.* publiziert.<sup>[148]</sup> Umgesetzt wurden 1-Adamantylamin sowie *para*-substituierte Aniline, wobei die besten Katalyseergebnisse für ein aromatisches Substrat mit *p*-Fluoranilin erhalten wurden. Durchgeführt wurden die Reaktionen in Methanol unter Einleiten von Sauerstoff und Kohlenmonoxid. Aber auch Druckreaktionen im Autoklaven wurden beschrieben. Unter den Reaktionsbedingungen konnten die Autoren eine Desaktivierung des Katalysators aufgrund der Oxidation des Liganden feststellen. Deshalb wurde das schlechter lösliche aber oxidationsstabilere Cobalt(II)phthalocyanin eingesetzt. Dabei konnte jedoch keine Aktivität bezüglich Oxidation oder oxidativer Carbonylierung verzeichnet werden. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf die nötigen Oxidationsstufen in der Katalyse. Ein Cobaltkomplex in der Oxidationsstufe +II ist scheinbar nicht ausreichend für die oxidative Carbonylierung.  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  ist stattdessen als *oxygen carrier* bekannt und wird von molekularem Sauerstoff zu Cobalt(III) oxidiert.<sup>[203-204]</sup> Die Autoren gehen davon aus, dass Isocyanate als Reaktionsintermediate durchlaufen werden. Allgemein schlagen sie vor, dass die Amine eine  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ -katalysierte Oxidation erfahren, gefolgt von einer Insertion von Kohlenmonoxid. Jedoch wurden von den Autoren keine plausiblen Oxidationsprodukte für den ersten Schritt formuliert. Abbildung 2.2 zeigt eine Übersicht über mögliche Komplexverbindungen, die ausgehend von einem primären Amin und einem Cobalt(II)-Komplex über einen Oxidationsweg gebildet werden könnten. Basierend auf vorläufige EPR-Daten vermuten sie zudem eine intermediäre Bildung von Aminoradikalen. Des Weiteren konnte keine Bildung von  $\text{CO}_2$  sowie keine signifikante Bildung von Formamiden festgestellt werden. Zu

beachten ist, dass die Autoren mit 50 mol% sehr hohe Katalysatorkonzentrationen verwendeten.



**Abbildung 2.2:** Übersicht über verschiedene Oxidationsprodukte ausgehend von einem primären Amin und einem Cobalt(II)-Komplex.

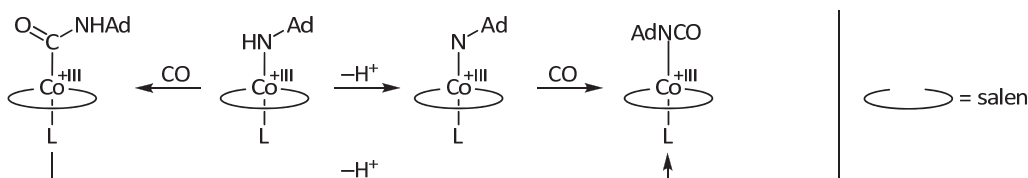
In einer weiteren Veröffentlichung der selben Arbeitsgruppen um RINDONE und CENINI teilten MADDINELLI *et al.* ihre Optimierungsstudien mit.<sup>[151]</sup> Auch hier wurde hauptsächlich auf 1-Adamantylamin als Substrat gesetzt. Die Autoren konnten zeigen, dass eine Verdopplung der Reaktionstemperatur eine Verdreifachung der Ausbeute an Carbamat zur Folge hatte. Auch eine Erhöhung des Partialdruckes von Kohlenmonoxid und Sauerstoff hatte einen positiven Einfluss auf das Katalyseergebnis. Mit diesen Veränderungen konnten auch trotz einer Verringerung der Katalysatorkonzentration von 50 auf 20 mol% noch akzeptable Werte erzielt werden. Die Autoren vermuten, dass Isocyanate die Katalyseprodukte sind, welche in der Folge mit Methanol beziehungsweise dem Amin zum entsprechenden Carbamat oder Harnstoff reagieren. Bezüglich eines Mechanismus formulierten MADDINELLI *et al.* als ersten Schritt die Oxidation des Amins am Cobaltkomplex über die Bildung eines Superoxokomplexes (Abbildung 2.3). Generell gilt, dass die von den Autoren angegeben Oxidationsstufen und formalen Ladungen nicht in jedem Fall bzgl. Elektronen- und Protonenbilanz nachvollziehbar sind.



**Abbildung 2.3:** Erste Schritte in der oxidativen Carbonylierung von 1-Adamantylamin ( $\text{AdNH}_2$ ) nach MADDINELLI *et al.*<sup>[151]</sup>

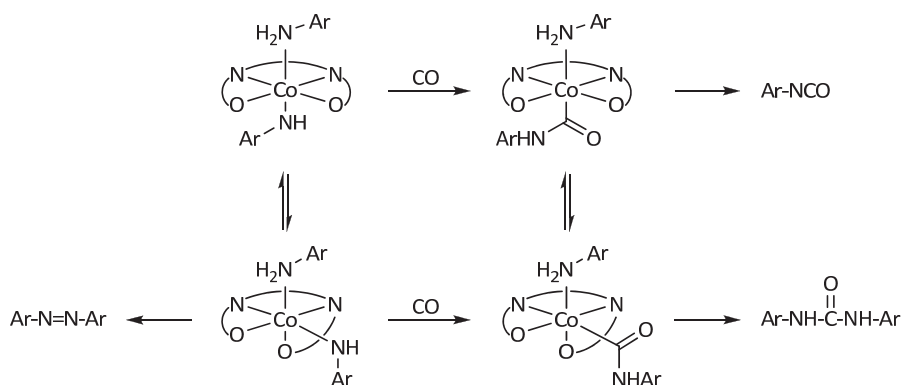
Für den weiteren Verlauf postulieren die Autoren gleich zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum einen schlagen sie die Bildung eines Nitrenkomplexes aus der Deprotonierung eines Amidokomplexes (Abbildung 2.4) vor, wobei als Base das Amin selbst fungiert. Es folgt eine Insertion von Kohlenmonoxid und Bildung eines Isocyanatokomplexes, aus dem letztlich das freie Isocyanat als Produkt hervorgeht. Als konkurrierenden Weg formulierten MADDINELLI *et al.* die CO-Insertion in die Cobalt-Stickstoffbindung des Amidokomplexes, wodurch eine Carbamoylspezies gebildet wird (Abbildung 2.4). Durch Deprotonierung von dieser entsteht ebenfalls ein Isocyanatokomplex. Gleichzeitig wird in der Veröffentlichung ein Radikalkation ( $\text{R-NH}_2^{+\bullet}$ ) als Intermediat ausgeschlossen, da ein

solches mit den erhaltenen experimentellen Daten nicht vereinbar ist. Zu erwähnen ist, dass die Autoren einen inhibierenden Effekt von Pyridin beobachteten. Der Zusatz von einem Äquivalent Pyridin pro Äquivalent Substrat führte zu einem verringerten Umsatz und damit geringerer Carbamatausbeute. Die Autoren erklären dieses Resultat mit der Blockierung der sechsten Koordinationsstelle, so dass keine Bildung des wichtigen Superoxokomplexes mehr möglich ist.



**Abbildung 2.4:** Weitere Verläufe der oxidativen Carbonylierung von 1-Adamantylamin ( $\text{AdNH}_2$ ) nach MADDINELLI *et al.*<sup>[151]</sup>

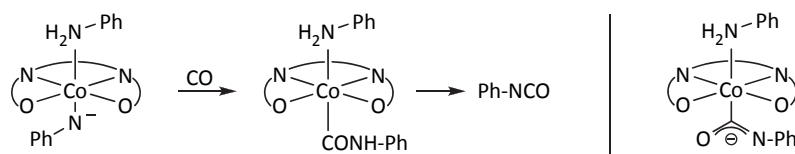
Wenige Jahre später folgte eine weitere Publikation aus der Arbeitsgruppe um RINDONE, in der erstmals die oxidative Carbonylierung von primären aromatischen Aminen mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  als Katalysator optimiert wurde.<sup>[147]</sup> Vor allem höhere Drücke und Temperaturen waren für selektivere Reaktionen mit besserer Ausbeute nötig. Als Hauptprodukte wurden bei niedrigen Temperaturen Harnstoffe und bei höheren Carbamate erhalten. Die Autoren führten das auf eine Methanolyse der Harnstoffe bei höheren Temperaturen zurück, was sie in einem einfachen Experiment auch bestätigen konnten. Als Hauptnebenprodukte wurden Azobenzole gefunden. Wichtig ist die Aussage von BASSOLI *et al.*, dass unter den optimierten Bedingungen keine freien Isocyanate als Intermediate auftreten sollten, da gemäß entsprechender Kontrollexperimente ansonsten vor allem Carbamate und keine Harnstoffe erhalten werden würden.<sup>[147]</sup> Bei Reaktionen unter Atmosphärendruck gehen die Autoren weiterhin von einer Isocyanatbildung aus.



**Abbildung 2.5:** Postulierte Gleichgewichte zwischen verschiedenen Intermediatkonformeren nach BASSOLI *et al.*<sup>[147]</sup>

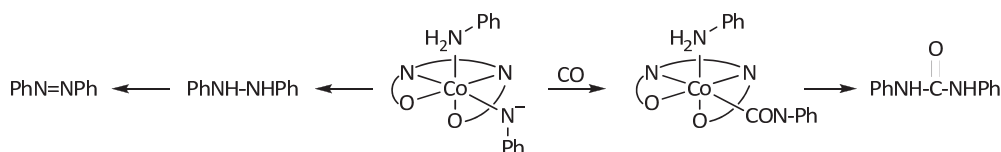
Die Autoren beobachteten eine schnellere Reaktion mit aromatischen Aminen, die elektronenschiebende Substituenten (EDGs) am aromatischen Gerüst aufwiesen. Deshalb gehen sie davon aus, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Elektronenab-

straktion oder Quarternisierung des Stickstoffs auftritt. Eine positive Ladung im Übergangszustand würde in beiden Fällen durch die EDGs stabilisiert werden. Mit elektronenziehenden Substituenten (EWGs) in *para*-Position zum Stickstoff wurden dagegen niedrigere Umsätze erhalten, was mit der Vorstellung konform ist, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert ist. Wie in den bisherigen Publikationen wird als erster Schritt die Bildung eines Amido-Cobalt(III)-Komplexes unter den oxidativen Bedingungen postuliert (vgl. Abbildung 2.3). Es folgt eine Kohlenmonoxidinsertion in die Cobalt-Stickstoffbindung unter Bildung einer Carbamoylspezies. Weiter vermuten sie, dass die sechste Koordinationsstelle am Cobaltzentrum der Amido- beziehungsweise Carbamoylkomplexe von einem Substratmolekül besetzt wird. Beide Komplexe mit quadratisch planaren Salenliganden könnten gemäß den Autoren im Gleichgewicht mit den verdrehten Komplexen, also nicht planaren Salenliganden liegen, so dass in *cis*-Position des Amid- bzw. Carbamoylrests der Substrat-Neutralligand Anilin koordiniert (Abbildung 2.5). Ausgehend von diesen beiden Strukturen wären das Produkt Harnstoff und das Nebenprodukt Azobenzol zu erklären, während aus den planaren Strukturen das Isocyanat hervorgehen könnte.



**Abbildung 2.6:** Von BOLZACCHINI *et al.* postulierter Weg zum Produkt Isocyanat über ein *trans*-Komplexintermediat (links).<sup>[146]</sup> Abbildung des von BOLZACCHINI *et al.* vermutlich gemeinten Isocyanatokomplexes (rechts).

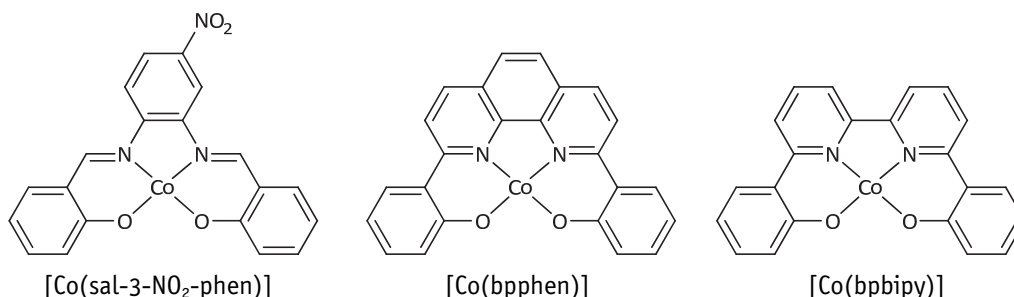
LEUNG *et al.* zeigten, dass unter Druck auch Tetraphenylporphyrin- und Phthalocyanin-komplexe des Cobalts als Katalysator eingesetzt werden können.<sup>[150, 152]</sup> Als Substrate wurden verschiedene aliphatische Amine aber auch Anilin in Ethanol eingesetzt. Speziell für Anilin wurden die besten Ergebnisse mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  erzielt, wobei die Autoren stets zehn Äquivalente Natriumiodid bezogen auf den Katalysator als Promotor zusetzten. Im Vergleich zu den bisherigen Publikationen setzten LEUNG *et al.* mit 180 °C und 69 bar auf deutlich höhere Reaktionstemperaturen und -drücke. Bezüglich eines Reaktionsmechanismus wurden keine Angaben gemacht. Lediglich das Fehlen von Formamiden als Nebenprodukte wurde damit begründet, dass aufgrund der makrozyklischen Liganden ein Hydrido- sowie Amidorest [sic!] nicht *cis* zueinander koordiniert sein können und deshalb auch keine reduktive Eliminierung zu Formamiden stattfinden kann.



**Abbildung 2.7:** Von BOLZACCHINI *et al.* postulierte Weg zum Produkt Harnstoff und Nebenprodukt Azobenzol.<sup>[146]</sup>



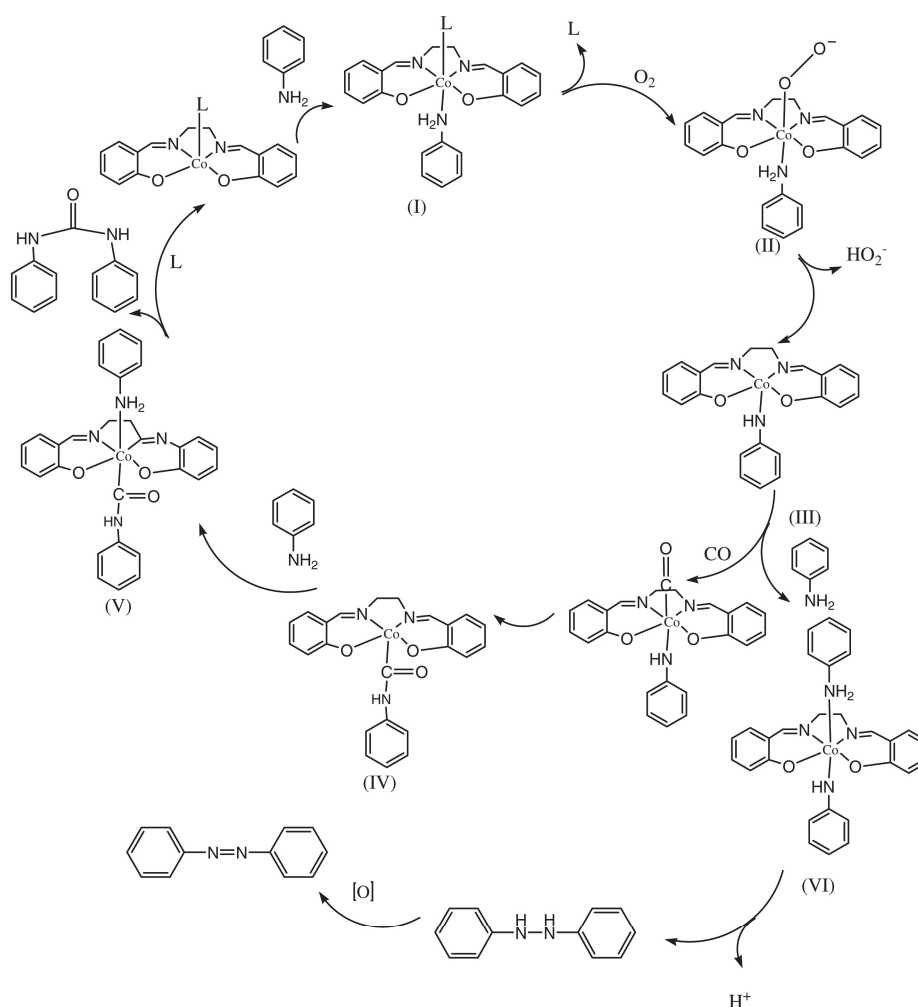
BOLZACCHINI *et al.* (ebenfalls Arbeitsgruppe RINDONE) untersuchten die Substituenteneinflüsse auf die  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ -katalysierte oxidative Carbonylierung aromatischer Amine.<sup>[146]</sup> Auch hier werden als Produkte Isocyanate, Harnstoffe, Carbamate und Azobenzole beschrieben. Aufgrund der Ergebnisse aus den Untersuchungen vermuten die Autoren, dass im Übergangszustand ein elektrophiler Angriff von Kohlenmonoxid auf einen Amidoliganden am Cobalt stattfindet. Erneut postulieren die Forscher verschiedene Oxidationsreaktionen von Anilin an Superoxokomplexen, die Bildung von Amidospezies, Aminoradikale wie auch Nitrene. Ebenso werden wieder CO-Insertionen in Amido- beziehungsweise Nitrenkomplexe (vgl. Abbildung 2.4) diskutiert. Die unterschiedlichen Produkte werden letztlich über die beiden *cis*- und *trans*-Konformere erklärt. Entgegen der früheren Publikation ist aber gemäß ihrer Berechnungen die Konversionsbarriere zu groß, um bei 60 °C überwunden zu werden. Die Autoren postulieren, dass ein *trans*-Isocyanatokomplex durchlaufen wird, wenn Isocyanat als Produkt erhalten wird (Abbildung 2.6). Für den entsprechenden Harnstoff sowie das Nebenprodukt Azobenzol müssen dagegen die in Abbildung 2.7 skizzierten *cis*-Konformere gebildet werden. Über Eliminierungsreaktionen werden schließlich die Produkte freigesetzt. Das Verhältnis *cis:trans* ist nach Einschätzung der Autoren kinetisch kontrolliert und abhängig von den Substituenten am aromatischen Ring des Substrats.



**Abbildung 2.8:** Von OREJÓN *et al.* erstmals in der oxidativen Carbonylierung von Anilin eingesetzte Komplexe.<sup>[154]</sup>

Während in den bisherigen Veröffentlichungen meist die Substrate variiert und deren Substituenteneinflüsse geprüft wurden, untersuchten OREJÓN *et al.* erstmals die Aktivitätsunterschiede ähnlicher Komplexsysteme in der oxidativen Carbonylierung von Anilin in 1-Butanol.<sup>[154]</sup> Unter anderem wurden  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{-salen})]$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}(p\text{-NO}_2\text{-salen})]$  und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sal-3-NO}_2\text{-phen})]$  verglichen. Auf diese Weise sollte der Einfluss von elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen an den Ligandaromaten untersucht werden. Mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpphen})]$  und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpbipy})]$  wurden erstmals auch hydrolysestabile Vertreter salenähnlicher Komplexe eingesetzt (Abbildung 2.8). Die Autoren führten die Katalysen für jeweils drei Stunden bei Temperaturen zwischen 130 und 160 °C und einem Gesamtdruck von 60 bar (3–5%  $\text{O}_2$ ) durch. Mit einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% erreichten sie mit allen Komplexen vollständigen Umsatz von Anilin. Ledig-

lich das Produktverhältnis zwischen *N,N'*-Diphenylharnstoff (DPU) und Butyl-*N*-phenylcarbamate war unterschiedlich. Auch OREJÓN *et al.* gehen davon aus, dass das Carbamat das Produkt einer katalyseunabhängigen Solvolyse ist. Dennoch werden stark unterschiedliche Produktzusammensetzungen gefunden, die nicht begründet werden. Ebenso ist auffällig, dass keine Nebenprodukte angesprochen werden und scheinbar eine 100 %ige Selektivität bezüglich der beiden Produkte erhalten wird. Auch wird nicht diskutiert, ob die Nitrofunktionalitäten der Ligandsysteme selbst einer Carbonylierungsreaktion unterliegen könnten (vgl. Carbonylierungsreaktionen von Nitroaromaten, Kapitel 1).



**Abbildung 2.9:** Von CHEN *et al.* postulierter Katalysezyklus zur oxidativen Carbonylierung von Anilin zu DPU.<sup>[205]</sup>

CHEN *et al.* stellten 2008 ihre Untersuchungen zur oxidativen Carbonylierung von Anilin mit verschiedenen substituierten Salen- und Salophenliganden vor.<sup>[205]</sup> Da die Autoren Toluol anstatt eines Alkohols als Lösungsmittel verwendeten erhielten sie ausschließlich Harnstoffe und keine Carbamate. Als Nebenprodukt konnten sie jeweils Azobenzol nachweisen. Untersucht wurden neben Temperatur-, Druck- und Katalysatorkonzentrations-effekten auch der Einfluss von Pyridin und verschiedener Picoline als Promotoren. Vor

allem mit 4-Methylpyridin konnte die Harnstoffausbeute und -selektivität enorm gesteigert werden. CHEN *et al.* geben einen Vorschlag für den gesamten Mechanismus (Abbildung 2.9). Gemäß diesem wird zunächst Anilin an einem Superoxokomplex zu einer Anilidoverbindung oxidiert, woraufhin  $\text{HO}_2^-$  als reduzierte Spezies den Komplex verlässt. In der Folge koordiniert Kohlenmonoxid *trans* zum Amidoliganden. Ausgehend von dieser Carbonylspezies entsteht eine Carbamoylverbindung, welche durch Anilin als axialen Liganden wieder abgesättigt wird. Diese Verbindung wiederum eliminiert Diphenylharnstoff und der Zyklus beginnt von vorne. Fraglich bleibt, wo das Wasserstoffäquivalent im letzten Schritt verbleibt. Allgemein wird nicht erklärt, wie die einzelnen Schritte wie etwa die CO-Insertion und DPU-Eliminierung aus den *trans*-Positionen heraus geschehen sollen. Zusätzlich wird noch ein Vorschlag für die Bildung des Nebenproduktes Azobenzol gegeben.

### **Zusammenfassung Literaturwissen**<sup>[146-148, 150-152, 154, 205]</sup>

Als Katalyseprodukte wurden in der Regel Carbamate, Harnstoffe und Isocyanate erhalten. Azobenzole traten in den meisten Fällen als Nebenprodukte in geringen Konzentrationen auf. Zusätzlich wurden selten Formamide beobachtet. In Summe wird vermutet, dass als primäre Katalyseprodukte Harnstoffe erhalten werden. Die gefundenen Carbamate sind dagegen eine Folge einer katalyseunabhängigen Solvolyse, sofern ein Alkohol als Lösungsmittel eingesetzt wurde. In den Fällen, in denen Isocyanate als Produkte gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass es sich um falsch positive Befunde handelte. In Gegenwart von protischen Verbindungen wie Aminen und Alkoholen oder Wasser tritt eine sofortige Reaktion zu Harnstoffen, Carbamaten oder zur entsprechenden Carbaminsäure auf. Letztere ist instabil und zerfällt wieder zum Amin und Kohlendioxid. Die gefundenen Isocyanate dürften dagegen eher auf ein thermisches Cracken der Carbamate bzw. Harnstoffe im Injektor des Gaschromatographen zurückzuführen sein.

Die postulierten mechanistischen Schritte umfassen einen Oxidationsschritt, in dem das Substratmolekül an einem Cobaltkomplex von molekularem Sauerstoff zu einem Amido-komplex oxidiert und unter Umständen zum Nitrenkomplex deprotoniert wird. Weiter werden ausgehend von diesen die Insertion von Kohlenmonoxid zu Carbamoyl- bzw. Isocyanatverbindungen postuliert. Es wird vermutet, dass diese Intermediate zu Isocyanat, Harnstoff sowie Azobenzol eliminieren. Als Promotor wurde häufig eine Iodidverbindung zugesetzt, jedoch ohne mechanistische Vorstellung, an welcher Stelle diese von Vorteil sein könnte. Auf den ersten Blick sind unterschiedliche Angaben bezüglich Pyridin als Additiv zu finden. Anscheinend kann ein zusätzlicher Stickstoffbasenligand sowohl einen förderlichen als auch einen inhibierenden Effekt aufweisen. Letztlich dürfte die eingesetzte Menge das entscheidende Kriterium hierfür sein.

## Weitere Betrachtungen

Nicht in Betracht gezogen wurde bisher die Möglichkeit einer Alkoholaktivierung. Immerhin wurde in den meisten Fällen ein Alkohol in großem Überschuss als Lösungsmittel eingesetzt. Zudem wurde bereits 1968 von COSTA *et al.* gezeigt, dass  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  in Gegenwart von Sauerstoff und Methanol zu  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{OCH}_3]$  oxidiert wird.<sup>[25]</sup> NISHINAGA *et al.* publizierten später Untersuchungen zur selbigen Reaktion mit einer Vielzahl an verschiedenen Cobalt-SCHIFF-Basenkomplexen.<sup>[206]</sup>

Als Arbeitsgrundlage für die mechanistischen Untersuchungen wurden die beiden nachfolgend aufgeführten Wege der Methanol- bzw. Anilinaktivierung formuliert. Entgegen den meisten Literaturpostulaten handelt es sich um vollständig ausformulierte Zyklen mit ausgeglichener Massen- und Elektronenbilanz. Für die experimentellen Versuche dienten aufgrund der benötigten Mengen in der Regel die kostengünstigen und bekannten Komplexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  **37** und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$  **40**. Einige Intermediate wurden zudem auch für den erstmals in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER eingesetzten, hydrolysestabilen Katalysator  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{babhq})]$  **42** synthetisiert.

## Methanolaktivierung

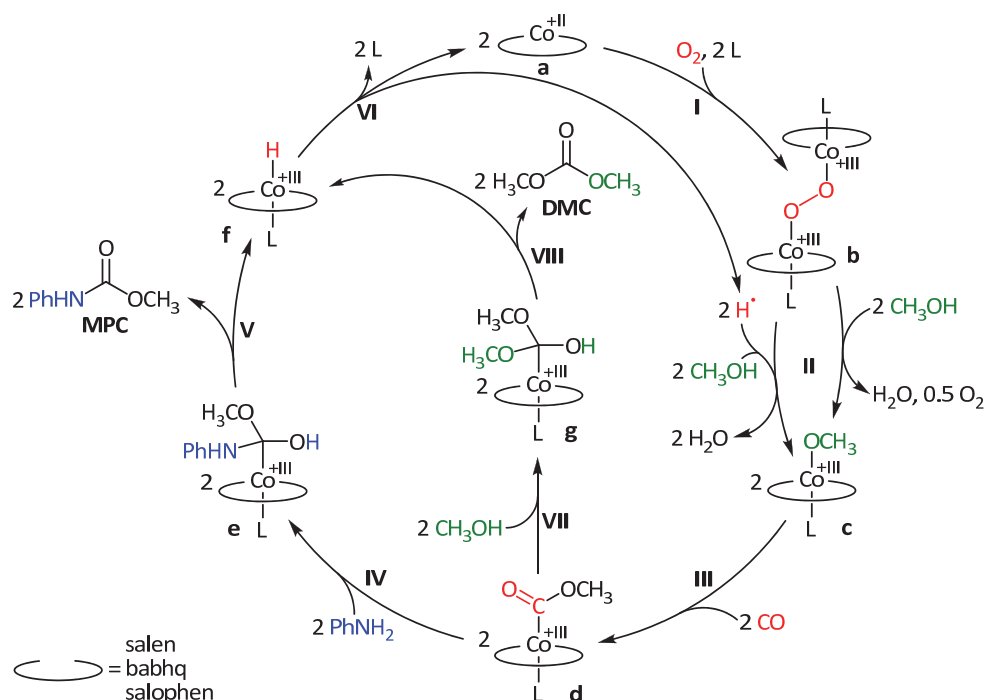
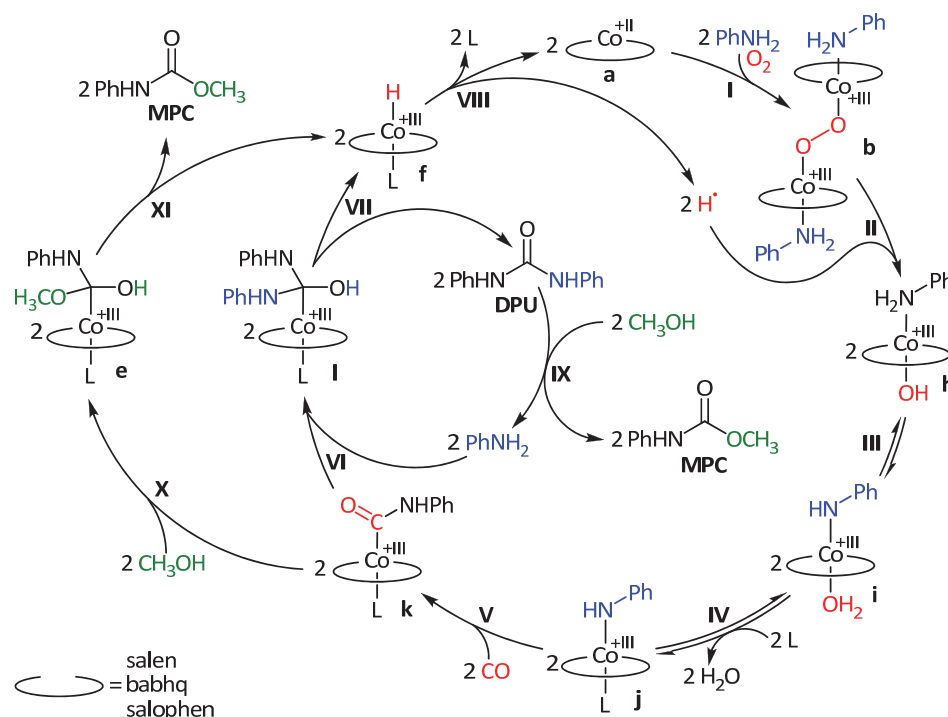


Abbildung 2.10: Katalysezyklus über die Methanolaktivierungsroute ausgehend vom jeweiligen Cobalt(II)-Komplex.

Zunächst wird die Route der Methanolaktivierung (Abbildung 2.10) betrachtet. Im ersten Schritt findet unter Oxidation des Cobalt(II)-Startkomplexes **a** mit Hilfe von Sauerstoff die Bildung eines verbrückten Cobalt- $\mu$ -peroxokomplexes **b** statt, welcher im weiteren

Verlauf mit dem im Überschuss vorliegenden Lösungsmittel Methanol zu zwei Methoxykomplexen **c** reagiert (Schritt **II**). Im dritten Schritt folgt eine CO-Insertion in die Cobalt-Sauerstoffbindung unter Bildung der metallorganischen Methoxycarbonylspezies **d**. Diese wird im Anschluss vom eigentlichen Substrat Anilin nukleophil angegriffen (Schritt **IV**), wobei intermediär die tetraedrische Verbindung **e** gebildet wird. Aufgrund des sterischen Anspruchs unterliegt diese instabile Spezies einer  $\beta$ -H-Eliminierung zum Katalyseprodukt Methyl-*N*-phenylcarbamat **MPC** und einer kurzlebigen Cobalthydridoverbindung **f**. Diese wiederum unterliegt in Schritt **VI** einer Homolyse, wobei ein Wasserstoffradikal entsteht und die Cobalt(II)-Ausgangsverbindung **a** zurückerhalten wird. Die Wasserstoffradikale dienen für Schritt **II** als wichtige Reduktionsäquivalente zur Spaltung der intermediär auftretenden Cobalt- $\mu$ -peroxokomplexe **b**. Dabei entstehen zunächst Hydroxokomplexe, die jedoch im Protolysegleichgewicht mit den Methoxykomplexen liegen und sich der oben aufgeführte weitere Verlauf des Zyklus wiederholt. Ausgehend vom wichtigen Intermediat **d** ist darüber hinaus ein zweiter Reaktionsverlauf denkbar. Anstelle von Anilin greift Methanol nukleophil an, wobei erneut ein tetraedrisches Intermediat, Verbindung **g**, entsteht. Dieses unterliegt in Schritt **VIII** einer  $\beta$ -H-Eliminierung zu Dimethylcarbonat **DMC** (anstelle von **MPC**) und der kurzlebigen Cobalthydridoverbindung **f**. Das gebildete Dimethylcarbonat könnte Diphenylharnstoff, welches auf einem anderen Weg entsteht, in einer Umesterungsreaktion zum Katalyseprodukt MPC umsetzen.

## Anilinaktivierung

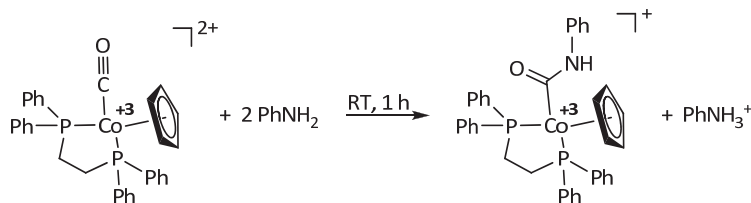


**Abbildung 2.11:** Katalysezyklus über die Anilinaktivierungsrouten ausgehend vom jeweiligen Cobalt(II)-Komplex.

Ein weiterer möglicher Katalyseverlauf ist in Abbildung 2.11 mit der Anilinaktivierungsroute gezeigt. Dieser startet in Schritt **I** ähnlich zur Methanolaktivierung zunächst mit der Bildung einer  $\mu$ -Peroxyverbindung **b**. Diese wird durch Wasserstoffradikale als Reduktionsäquivalente (aus der Homolyse einer Hydridspezies in Schritt **VIII**) in zwei Hydroxykomplexe **h** gespalten, welche im Gleichgewicht mit der entsprechenden Amido-spezies **i** stehen. Der schwache Ligand Wasser wird in einem nachgelagerten Gleichgewichtsschritt **IV** leicht durch einen stärkeren Liganden ausgetauscht. Die Anilidokomplexe **i** und **j** stellen die Pendants zum Methoxokomplex **c** in der Methanolaktivierungsroute dar (Abbildung 2.10). Es folgt mit Schritt **V** eine CO-Insertion in die Cobalt-Stickstoffbindung zu einem Carbamoylkomplex **k**, der das Amin-Analogon zur Methoxycarbonylspezies **d** darstellt. Ausgehend von Carbamoylkomplex **k** sind zwei verschiedene Verläufe denkbar. Zum einen kann das im Überschuss vorliegende Methanol das Intermediat **k** nukleophil angreifen und dabei die tetraedrische Spezies **e** bilden. Wie bereits bei der Methanolaktivierung erläutert, zerfällt diese in das Katalyseprodukt Methyl-*N*-phenylcarbammat **MPC** sowie in die ebenso instabile Hydridoverbindung **f**. Andererseits kann auch das Substrat Anilin den nukleophilen Angriff ausüben (Schritt **VI**). Die nachfolgende  $\beta$ -H-Eliminierung **VII** der hierbei gebildeten tetraedrischen Spezies **l** führt zum schlecht löslichen Diphenylharnstoff **DPU** und der bereits mehrmals erwähnten Hydridoverbindung **f**. Der Harnstoff wird im weiteren Verlauf durch das Lösungsmittel Methanol alkoholysiert (Schritt **IX**). Dabei entsteht ein Äquivalent **MPC** und zugleich wird ein Äquivalent Anilin zurückgebildet, welches den Katalysezyklus erneut durchläuft.

### Kohlenmonoxidaktivierung

Als dritte Möglichkeit ist eine Kohlenmonoxidaktivierung in Betracht zu ziehen. Die Aktivierung von CO an Metallzentren ist aus der Wassergas-Shift-Reaktion, der HIEBER´schen Basenreaktion oder dem FISCHER-TROPSCH-Verfahren bekannt.<sup>[207]</sup> Das koordinierte Kohlenmonoxid könnte hierbei vom schwachen Nukleophil Anilin angegriffen werden und auf diese Weise den Carbamoylkomplex als Katalyseintermediat bilden. Genau diese Reaktion konnten BAO *et al.* in ihren Experimenten mit dem dikationischen Co(III)-Carbonylkomplex  $[\text{CpCo}^{\text{III}}(\text{dppe})\text{CO}](\text{PF}_6)_2$  durchführen und dabei die monokationische Carbamoylverbindung  $[\text{CpCo}^{\text{III}}(\text{dppe})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]\text{PF}_6$  erhalten und strukturell charakterisieren (Abbildung 2.12).<sup>[208]</sup>



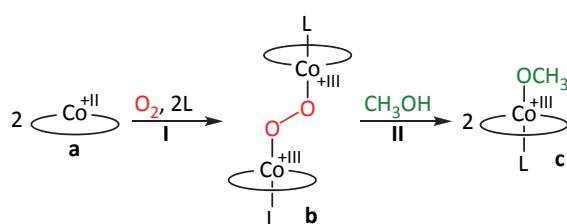
**Abbildung 2.12:** Bildung einer Cobalt-Carbamoylverbindung aus einem Carbonylkomplex.

Für [Co(salen)] und [Co(salophen)] in der Oxidationsstufe +II/+III sind dagegen keine Carbonylkomplexe bekannt. FLORIANI *et al.* konnten für die entsprechenden elektronenreichen Co(I)-Verbindungen Na[Co<sup>I</sup>(salen)] und Na[Co<sup>I</sup>(salophen)] eine reversible CO-Adduktbildung in Lösung (nicht lagerbar) nachweisen.<sup>[209]</sup> WAYLAND *et al.* führten mit dem paramagnetischen [Co<sup>II</sup>(salen)]-Komplex EPR-Studien im gefrorenem Toluol durch.<sup>[210]</sup> In Gegenwart von Kohlenmonoxid beobachteten die Autoren bei –140 °C eine mögliche CO-Adduktbildung von [Co(salen)]. Oberhalb von –70 °C war dagegen keine entsprechende Komplexbildung nachweisbar. Die Katalyse läuft bei deutlich erhöhten Temperaturen von +165 °C und zugleich sollte eine CO-Adduktbildung mit dem noch elektronenärmeren Co(III)-Verbindungen aufgrund der fehlenden Rückbindungsanteile noch unwahrscheinlicher sein. Zudem konnten BAILES und CALVIN zuvor bereits am Festkörper von aktiviertem [Co<sup>II</sup>(salen)] zeigen, dass im Gegensatz zu Sauerstoff keine Kohlenmonoxidabsorption stattfindet.<sup>[203]</sup> Aufgrund dieser Befunde wurde der Weg der Kohlenmonoxidaktivierung nicht weiter untersucht und wird deshalb in der nachfolgenden Diskussion außer Acht gelassen.

## 2.1. Methanolaktivierung

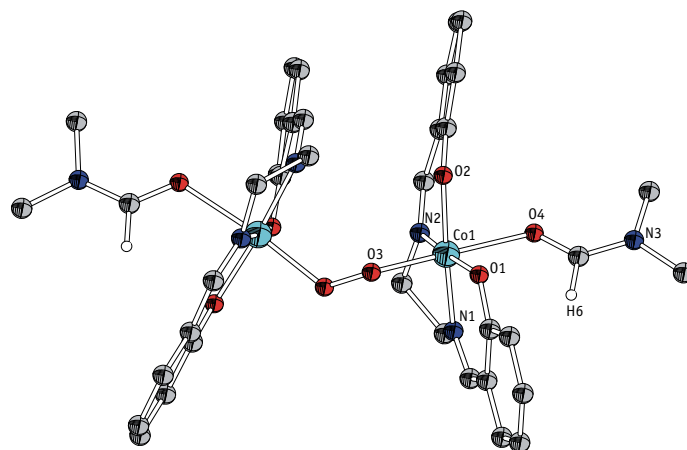
Der in Abbildung 2.10 gezeigte Zyklus zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol basiert auf einer zu Beginn eintretenden Aktivierung des Lösungsmittels Methanol und nicht des Substrats Anilin. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte und Intermediate anhand von Literaturdaten und eigenen Experimenten auf ihre Plausibilität geprüft. Hierfür wurde versucht, die wichtigsten Intermediate darzustellen und zu charakterisieren, um diese in isolierten Umsetzungen analog zu den postulierten Schritten gezielt zur Reaktion zu bringen.

### 2.1.1. $\mu$ -Peroxyverbindung und Methoxykomplex



Die Katalyse beginnt mit Cobaltverbindungen in der Oxidationsstufe +II wie beispielsweise  $[Co^{II}(\text{salen})]$ . In Schritt **I** werden zwei Äquivalente Cobalt(II)-Katalysator **a** zu einem Äquivalent

$\mu$ -peroxoverbrücktes Cobalt(III)-Dimer **b**. CALDERAZZO und FLORIANI *et al.* zeigten in den 60er Jahren, dass  $[Co^{II}(\text{salen})]$  in Lösung durch Sauerstoff reversibel oxidiert werden kann,<sup>[29, 211]</sup> nachdem TSUMAKI und BAILES *et al.* Jahrzehnte zuvor selbiges im Festkörper gelang.<sup>[197, 203]</sup> Dabei wurden beispielsweise in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridinoxid sowie Pyridin Sauerstoffaddukte von  $[Co(\text{salen})]$  ( $O_2:Co = 1:2$ ) gebildet. Die Nachweise erbrachten die Autoren über Elementaranalysen, IR-Spektroskopie, gasvolumetrische Messungen sowie magnetische Untersuchungen.

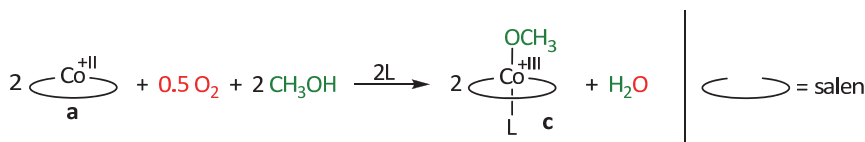


**Abbildung 2.13:** Kristallstruktur der von CALLIGARIS *et al.*<sup>[212]</sup> veröffentlichten Peroxyverbindung  $[Co(\text{salen})(\text{dmf})]_2(\mu-O_2)$ .

Die Komplexverbindungen liegen als  $\mu$ -peroxoverbrückte Dimere vor, wobei der Salen-ligand die vier äquatorialen Koordinationsstellen besetzt. Die Verbrückung erfolgt über



eine der axialen Koordinationsstellen und an der jeweils verbleibenden axialen Position werden die Cobaltzentren vom verwendeten Lösungsmittel abgesättigt. Dies konnten CALLIGARIS *et al.* über die Auswertung der bisher einzigen Kristallstruktur bestätigen (Abbildung 2.13).<sup>[212]</sup> Nicht erfolgreich hingegen war die Darstellung solcher Peroxoverbindungen in den aprotischen Lösungsmitteln Toluol, Chloroform, Aceton, Tetrahydrofuran oder Diglyme.<sup>[29]</sup> Außerdem gaben die Sauerstoffaddukte von [Co(salen)] mit DMF, DMSO oder Pyridin als Liganden beim Erhitzen im Vakuum auf über 80 °C wieder Sauerstoff frei. Gleiches geschah beim Versetzen mit Benzol oder Chloroform.



**Abbildung 2.14:** In Gegenwart von Methanol wird der Methoxykomplex, nicht das Sauerstoffaddukt erhalten.

Dagegen zeigt [Co<sup>II</sup>(salen)] in Gegenwart von Sauerstoff in protischen Lösungsmitteln wie Methanol eine irreversible Oxidation. Bei ihren Untersuchungen beobachteten COSTA *et al.* sowie NISHINAGA *et al.* die Bildung eines Methoxykomplexes gemäß Abbildung 2.14, was der Kombination aus den Schritten **I** und **II** des Katalysezyklus (Abbildung 2.10) entspricht.<sup>[25, 206]</sup> Als Nebenprodukte gebildet aus der Disproportionierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstanden Wasser und Sauerstoff. Selbige Reaktion führten NISHINAGA *et al.* mit weiteren Alkoholen und verschiedenen SCHIFF-Basenliganden erfolgreich durch. Sie ermittelten immer eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Cobaltkomplexe, jedoch wurden unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und eingesetzten Liganden erhalten. Als Gründe sind die Nukleophilie der Alkohole sowie die verschiedenen elektronischen Effekte der unterschiedlichen Substituenten am Liganden zu nennen. Elektronenschiebende Gruppen am Salengerüst führten zu beschleunigten Reaktionen, wohingegen elektronenziehende und sperrige Substituenten die Oxidationsreaktion verlangsamten. CAESARI *et al.* veröffentlichten bereits 1970 die zugehörige Kristallstruktur von [Co(salen)OCH<sub>3</sub>(py)]·CH<sub>3</sub>OH, wobei Pyridin als axialer Ligand fungierte.<sup>[213]</sup>

## Eigene Ergebnisse

Da die Autoren zur Charakterisierung vor allem auf Methoden wie IR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie auf die Elementaranalytik zurückgriffen, sollten die mögliche Darstellung anhand eigener Experimente nachvollzogen und die Verbindungen vollständig charakterisiert werden. Hierbei sollten auch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen werden können, da es sich bei den Cobalt(III)-Methoxyverbindungen um diamagnetische *d*<sup>6</sup> *low spin* Komplexe handelt. Aufgrund der oben geschilderten Informationen aus der

Literatur ist bekannt, dass es in Alkoholen nicht oder nur intermediär zur Bildung der  $\mu$ -Peroxyverbindung **b** kommt, weshalb auf die Synthese und Reaktivität dieser  $O_2$ -Addukte im Kapitel der Anilinaktivierung (Abschnitt 2.2.1) näher eingegangen wird.

### Darstellung der Methoxykomplexe

Für die Darstellung von  $[Co^{III}(salen)OCH_3]$  wurde  $[Co^{II}(salen)]$  in trockenem Methanol suspendiert und auf 50 °C erwärmt. Da bei der Reaktion Wasser als stöchiometrisches Nebenprodukt freiwerden sollte und dieses in einer nachfolgenden Nebenreaktion zur Bildung von Hydroxokomplexen führen kann,<sup>[206]</sup> wurde Molsieb 4 Å als Trocknungsmittel zugesetzt. Unter kräftigem Rühren wurde für zwei Stunden Sauerstoff eingeleitet. Bereits an der deutlichen Farbveränderung der rotvioletten Suspension ins grün-bräunliche war das Eintreten einer Reaktion zu erkennen. Weil ungelöster Feststoff als Edukt vermutet wurde, wurden zunächst alle festen Bestandteile abgetrennt und die erhaltene klare Lösung vollständig eingengt. Der Rückstand wurde nach Trocknung bei 50 °C am Feinvakuum als Methoxykomplex  $[Co^{III}(salen)OCH_3]$  **51** identifiziert und charakterisiert. Selbiges gelang für die beiden literaturunbekannten Verbindungen  $[Co^{III}(salophen)OCH_3]$  **65** und  $[Co^{III}(babhq)OCH_3]$  **73**. Während die Darstellung der beiden zuletzt genannten Methoxykomplexe auch in größeren Maßstäben problemlos möglich war, traten bei der Synthese von  $[Co^{III}(salen)OCH_3]$  Schwierigkeiten auf. Das Produkt war häufig mit paramagnetischen Substanzen verunreinigt, weshalb teils unansehnliche  $^1H$ -NMR-Spektren erhalten wurde. Möglicherweise sind die Probleme mit einer  $\beta$ -H-Eliminierung zu erklären, die schon NISHINAGA *et al.*<sup>[214]</sup> je nach Alkoxyrest bereits bei Raumtemperatur beobachten konnten (Abbildung 2.15).

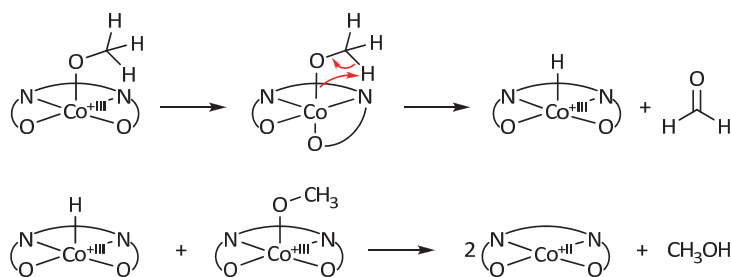


Abbildung 2.15: Mögliche Nebenreaktion bei der Darstellung von  $[Co(salen)OCH_3]$ .

Im Falle vom Methoxid führt diese Reaktion zu Formaldehyd und einem Cobalthydrido-komplex. Letzterer reagiert mit einem weiteren Äquivalent einer  $Co(III)$ -Verbindung unter Bildung von zwei Äquivalenten des paramagnetischen  $[Co^{II}(salen)]$ -Komplexes (Abbildung 2.15; siehe auch Abschnitt 2.1.3). Deshalb sollten zukünftige Darstellungen möglichst unter Eiskühlung versucht werden. Bei  $[Co^{III}(salophen)OCH_3]$  und  $[Co^{III}(babhq)OCH_3]$  tritt diese Reaktion dagegen nicht auf, da diese Ligandgerüste zu starr sind, um bei 50 °C durch eine Verdrillung eine freie *cis*-ständige Koordinationsstelle

für die  $\beta$ -H-Eliminierung zu schaffen. Bei deutlich höheren Temperaturen und sterischem Zwang kann dies dagegen nicht ausgeschlossen werden.

In Abbildung 2.16 ist exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  gezeigt. Bei allen drei Komplexen ist die Resonanz der Methoxygruppe bei  $\delta_{\text{H}} = 1.1\text{--}1.3$  ppm ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta_{\text{C}} = 52.1\text{--}52.5$  ppm) zu finden. Im gezeigten Spektrum sind zusätzlich zwei Äquivalente Methanol zu identifizieren ( $\text{CH}_3$ :  $\delta_{\text{H}} = 3.16$  ppm;  $\text{OH}$ :  $\delta_{\text{H}} = 4.11$  ppm), die beim weiteren Trocknungsprozess am Feinvakuum nicht zu entfernen sind. Die erhaltene Kristallstruktur bestätigt, dass ein Äquivalent Methanol im Festkörper als axialer Ligand dient, welches beim Lösen in  $\text{DMSO-}d_6$  vom besseren Liganden und im Überschuss vorliegenden Dimethylsulfoxid verdrängt wird. Das zweite Methanol ist über Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper fixiert.

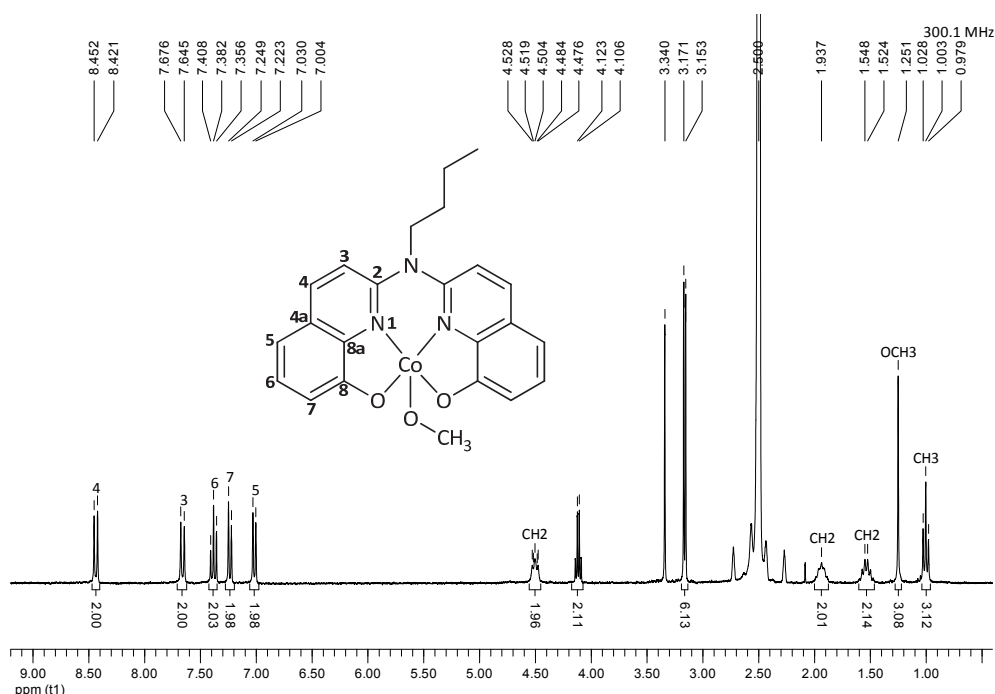
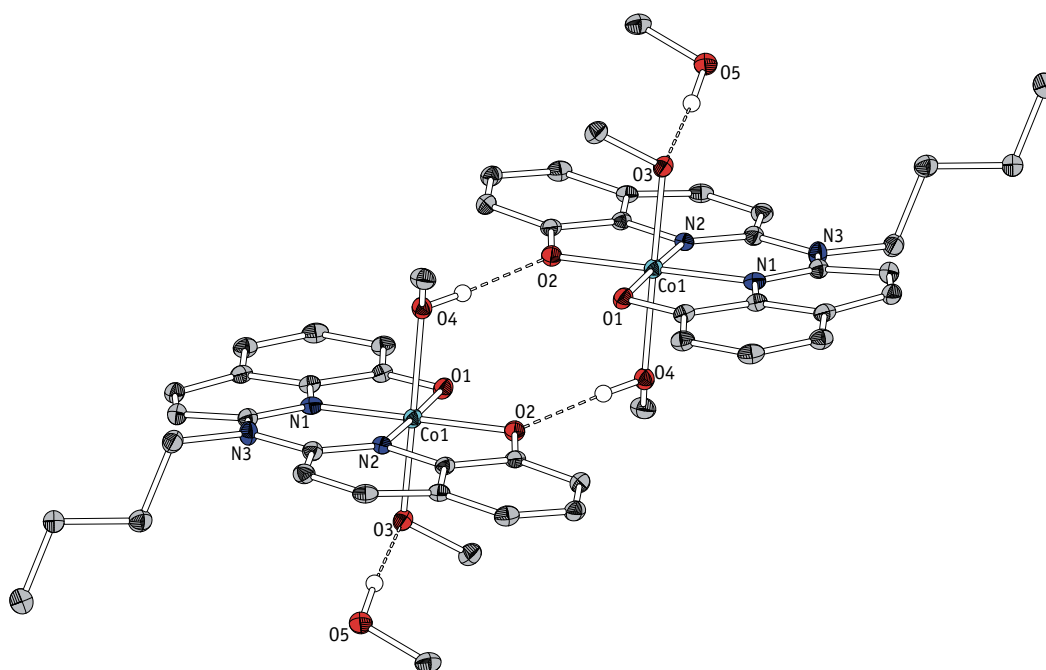


Abbildung 2.16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

## Strukturbestimmungen

Bei Raumtemperatur konnten aus einer gesättigten methanolischen Lösung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  **73** durch Eindiffundieren von Diethylether Einkristalle in Form von roten Plättchen erhalten. Der Methoxykomplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Cobaltatom ist erwartungsgemäß oktaedrisch umgeben (Abbildung 2.17). Die äquatorialen Positionen werden durch die beiden Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome des Bis(hydroxychinolin)-Liganden besetzt. Die beiden Hydroxychinoline sind mit einem Winkel von  $8.72(3)^\circ$  zueinander verdreht. Der anionische Methoxyligand ist in axialer Position mit einem Bindungsab-

stand von 1.876(2) Å (Co1–O3) zum Cobalt zu finden. Als sechster Ligand vervollständigt Methanol in der weiteren axialen Position die Koordinationssphäre des Cobaltzentrums. Da es sich um einen Neutralliganden handelt, ist die Co1–O4 Bindung mit 1.999(2) Å erwartungsgemäß länger. Insgesamt ist das gedachte oktaedrische Polyeder um das Cobalt leicht verzerrt, was neben der Verdrehung der Hydroxychinoline auch am Winkel zwischen den beiden axialen Liganden zu erkennen ist (O3–Co1–O4 176.64(7)°). Zusätzlich befindet sich ein weiteres Methanolmolekül in der asymmetrischen Einheit, welches eine Wasserstoffbrückenbindung zum Methoxyliganden ausbildet. Zudem kann über zwei Wasserstoffbrücken eine Dimerisierung zweier Komplexe über die Methanolliganden zu O2 des Bis(hydroxychinolin)-Liganden ermittelt werden. Mit Bindungslängen von 2.714(2) Å für O3–O5 und 2.641(2) Å für O2–O4 handelt es sich um mittelstarke<sup>[215]</sup> Wasserstoffbrücken. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

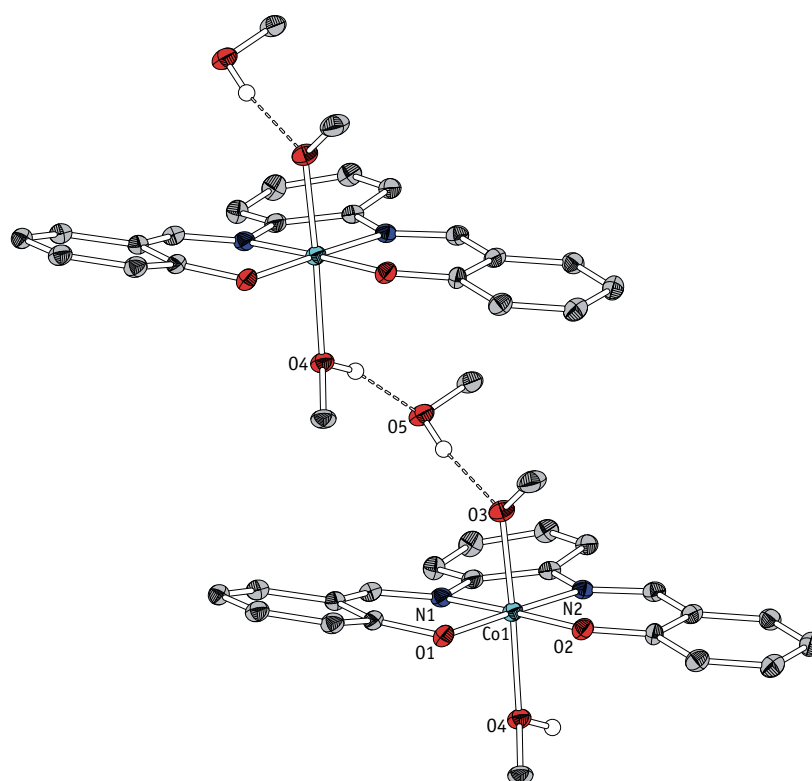


**Abbildung 2.17:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ; Bildung eines Dimers über H-Brücken.

**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Co1–N1	1.880(2)	O1–Co1–N1	88.03(7)
Co1–N2	1.888(2)	O1–Co1–O2	92.83(7)
Co1–O1	1.890(2)	O2–Co1–N2	87.53(7)
Co1–O2	1.899(2)	N1–Co1–N2	91.61(8)
Co1–O3	1.876(2)	O3–Co1–O4	176.64(7)
Co1–O4	1.999(2)		

Auch für  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})\text{OCH}_3]$  **65** gelang eine strukturelle Charakterisierung. Aus einer gesättigten methanolischen Lösung konnten bei Raumtemperatur durch Eindiffundieren von Diethylether Einkristalle in Form von dunkelroten Nadeln erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Erwartungsgemäß besetzt der annähernd planare Ligand salophen die vier äquatorialen Koordinationsstellen des Cobalts (Abbildung 2.18). In den axialen Positionen befinden sich erneut der anionische Methoxy- sowie ein neutraler Methanolligand, die in einem Winkel von  $174.9(1)^\circ$  ( $\text{O3-Co1-O4}$ ) zueinander stehen. Das Cobaltzentrum ist demnach leicht verzerrt oktaedrisch umgeben.



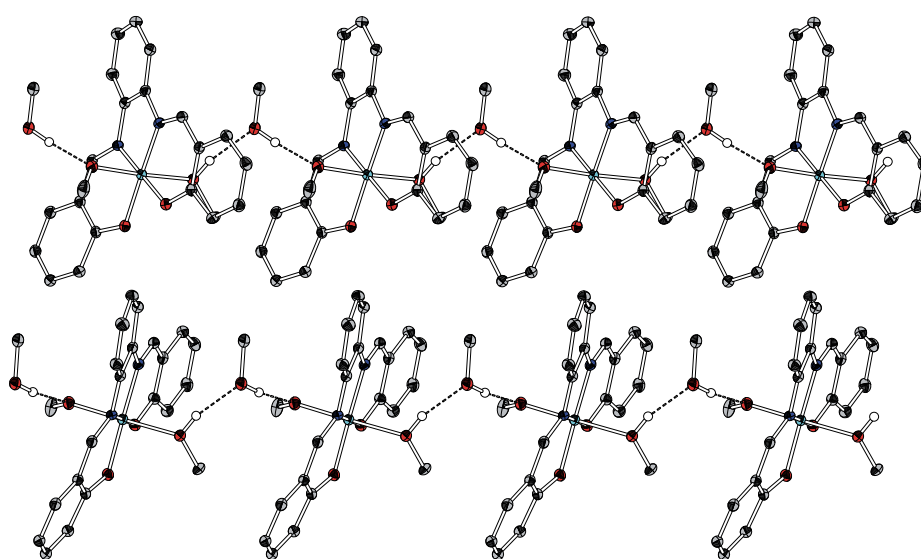
**Abbildung 2.18:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .

In der asymmetrischen Einheit ist ein zusätzliches Methanol enthalten. Über Wasserstoffbrückenbindungen von Komplexmolekülen zu diesem Methanolkemol werden Stränge ausgebildet (Abbildung 2.19). Es handelt sich mit Bindungsabständen von  $2.562(4) \text{ \AA}$  ( $\text{O3-O5}$ ) und  $2.650(3) \text{ \AA}$  ( $\text{O4-O5}$ ) um mittelstarke H-Brücken. Die Stränge verlaufen parallel zueinander, jedoch sind die Komplexmoleküle von Strang zu Strang abwechselnd orientiert: Die Komplexmoleküle sind durch eine gedachte Achse durch das Cobalt um  $80.3(1)^\circ$  verdreht und die gedachten Ebenen durch die äquatorialen  $\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$ -Atome stehen in einem Winkel von  $46.0(1)^\circ$  zueinander. Die gedachten Geraden durch die Cobaltatome eines jeden Stranges sind kollinear. Innerhalb eines Stranges sind alle Komplexmoleküle identisch ausgerichtet, so dass sie vollständig zur Deckung gebracht werden

können. Der Molekülabstand (Co1–Co1) beträgt 7.508(1) Å. In Tabelle 2.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind aufgeführt.

**Tabelle 2.3:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Co1–N1	1.895(3)	O1–Co1–N1	95.2(1)
Co1–N2	1.899(3)	O1–Co1–O2	83.9(1)
Co1–O1	1.889(3)	O2–Co1–N2	95.5(1)
Co1–O2	1.886(3)	N1–Co1–N2	85.2(1)
Co1–O3	1.871(3)	O3–Co1–O4	174.9(1)
Co1–O4	2.013(3)	O1–Co1–O3	91.4(1)

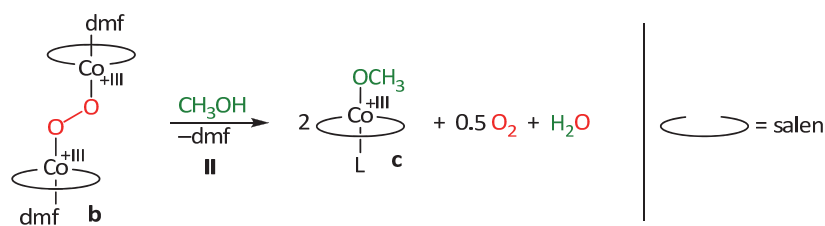


**Abbildung 2.19:** Struktur von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ; Strangbildung über H-Brücken.

## Theoretische Betrachtung der Methoxykomplexbildung

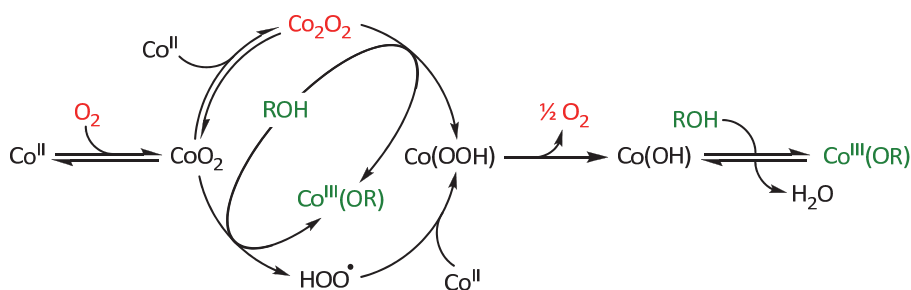
Aufgrund der experimentellen Ergebnisse ist die Entstehung eines Methoxykomplexes **c** während der oxidativen Carbonylierung plausibel, da in der Katalyse Methanol als Lösungsmittel und Sauerstoff als Oxidationsmittel dient. Außerdem wird als Startkatalysator eine Co(II)-Verbindung verwendet. Über welche Schritte die Entstehung der Methoxyverbindungen genau verläuft ist nicht bekannt. Wie oben beschrieben, wird zunächst die Bildung einer Peroxoverbindung **b** (1:1 oder 1:2-Addukt, je nach Komplextyp) vermutet. NISHINAGA *et al.* führten kinetische Untersuchungen unter anderem mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ -Komplexen bezüglich der Oxidation mit Sauerstoff in verschiedenen Alkoholen durch.<sup>[206]</sup> Bei der Verwendung von deuterierten Methanol konnten die Autoren im Vergleich zu herkömmlichen Methanol einen kinetischen Isotopeneffekt ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.7$ ) feststellen,

weshalb auf eine geschwindigkeitsbestimmende Protonentransferreaktion geschlossen wurde.



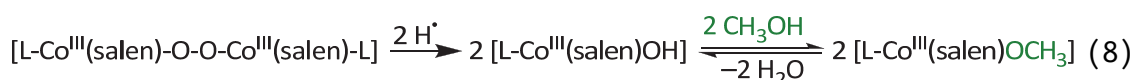
**Abbildung 2.20:** Schritt II konnte bereits von NISHINAGA *et al.* [206] nachvollzogen werden.

Des Weiteren konnte von den Autoren gezeigt werden, dass beim Lösen einer Peroxospezies **b** in Methanol gemäß Abbildung 2.20 genau 0.5 eq Sauerstoff freigesetzt wurden und der entsprechende Alkoxykomplex **c** quantitativ erhalten werden konnte.<sup>[206]</sup> Aufgrund dieser Ergebnisse formulierten die Autoren den in Abbildung 2.21 gezeigten Mechanismus. Der zu Beginn gebildete  $\mu$ -Peroxokomplex soll demnach in einem ersten Schritt mit einem Äquivalent Methanol zu einem Methoxykomplex sowie einer instabilen Hydroperoxospezies reagieren. Diese zerfällt unter Freiwerden von Sauerstoff (vermutlich aus zwei Hydroperoxoverbindungen stammend) zu einem Hydroxokomplex, der in der bekannten Gleichgewichtsreaktion aufgrund des Überschusses an Methanol zum zweiten Methoxykomplex reagiert.

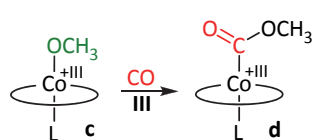


**Abbildung 2.21:** Postulierter<sup>[206]</sup> Mechanismus zur Bildung der Methoxyverbindungen ohne zusätzliche Reduktionsäquivalente aus der Katalyse.

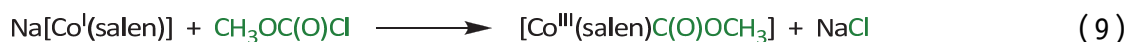
Diese Reaktion könnte den Einstieg in den eigentlichen Katalysezyklus gewährleisten, wenn zu Beginn noch keine Reduktionsäquivalente aus der Homolyse eines Hydrido-komplexes **f** oder einer etwaigen Wassergas-Shift-Reaktion zur Verfügung stehen. Beim Durchlaufen des Zyklus werden in Schritt **V** Hydridverbindungen **f** gebildet, die durch Homolyse (Schritt **VI**) die nötigen Reduktionsäquivalente in Form von Wasserstoffradikalen liefern. Gemäß Gleichung 8 dürften diese in der Lage sein, die  $\mu$ -Peroxverbindungen **b** zu zwei Hydroxokomplexen zu spalten. Diese liegen im Gleichgewicht mit den Methoxykomplexen **c** vor, welche aufgrund des Überschusses an Methanol die dominierende Spezies sein sollte.



### 2.1.2. CO-Insertion zum Methoxycarbonylintermediat



Ausgehend von der Methoxyspezies **c** als reaktive Verbindung ist die Darstellung des postulierten Katalyseintermediates Methoxycarbonylkomplex **d** möglich (Schritt **III**). Bereits bei Raumtemperatur kann Kohlenmonoxid in die Cobalt-Sauerstoff-Bindung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{OCH}_3]$  insertieren, wie Versuche von COSTA *et al.* zeigen.<sup>[25]</sup> Dazu erzeugten die Autoren *in situ* eine methanolische Lösung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{OCH}_3]$  durch Bestrahlung der Alkylverbindung  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{CH}_3]$  mit UV-Licht in Gegenwart von Sauerstoff. Sowohl bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenmonoxid als auch beim anschließenden Durchleiten von CO konnte die Methoxycarbonylverbindung **d** erhalten werden. Jahre später patentierten die Autoren unter anderem diesen Darstellungsweg.<sup>[216-217]</sup> Die Produktcharakterisierung erfolgte wie bei den Methoxyverbindungen mit Hilfe der Elementaranalytik und der IR-Spektroskopie. Die Referenzproben wurden über das Supernukleophil  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]^-$  gemäß Gleichung 9 erhalten. Das sehr reaktive  $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]$  wurde durch einfache Reduktion von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  mit elementarem Natrium erhalten. Es folgte eine Umsetzung mit einem Elektrophil, hier Chlorameisensäuremethylester, um in einer nukleophilen Substitutionsreaktion den Methoxycarbonylkomplex zu erhalten.<sup>[24-25, 30, 218]</sup>

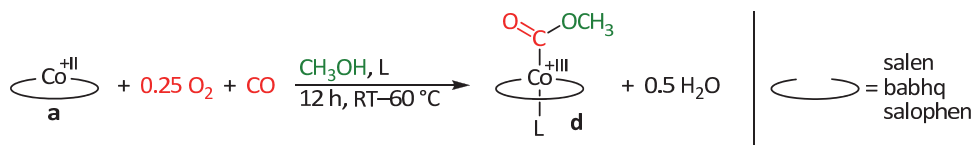


### Eigene Ergebnisse

Eigene Versuche zeigten jedoch, dass diese Reaktionen mit  $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]$  nicht ohne weiteres selektiv durchgeführt werden können und immer paramagnetische Verunreinigungen im Produkt enthalten sind. Aufreinigungen gestalteten sich schwierig, da zunächst davon ausgegangen wurde, dass es sich wie bei den Alkylkomplexen<sup>[25, 219]</sup> um temperatur- und lichtempfindlichen Verbindungen handelt. Zudem war das Lösungsverhalten von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  und des Produktes ähnlich schlecht. Deshalb wurden die in der Literatur beschriebenen Beobachtungen zur Darstellung der Methoxyverbindungen aus Cobalt(II)-Vorläufern, Sauerstoff und Methanol (Schritte **I** und **II**, Abbildung 2.10) sowie die Kohlenmonoxidinsertion (Schritt **III**) kombiniert und die Synthese im Autoklaven unter katalyseähnlichen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  in einem Autoklaven vorgelegt, mit Methanol und den Reaktivgasen Sauerstoff (5–10 bar) sowie Kohlenmonoxid (40–45 bar) versetzt (siehe Abbildung 2.22). Im Gegensatz zur untersuchten

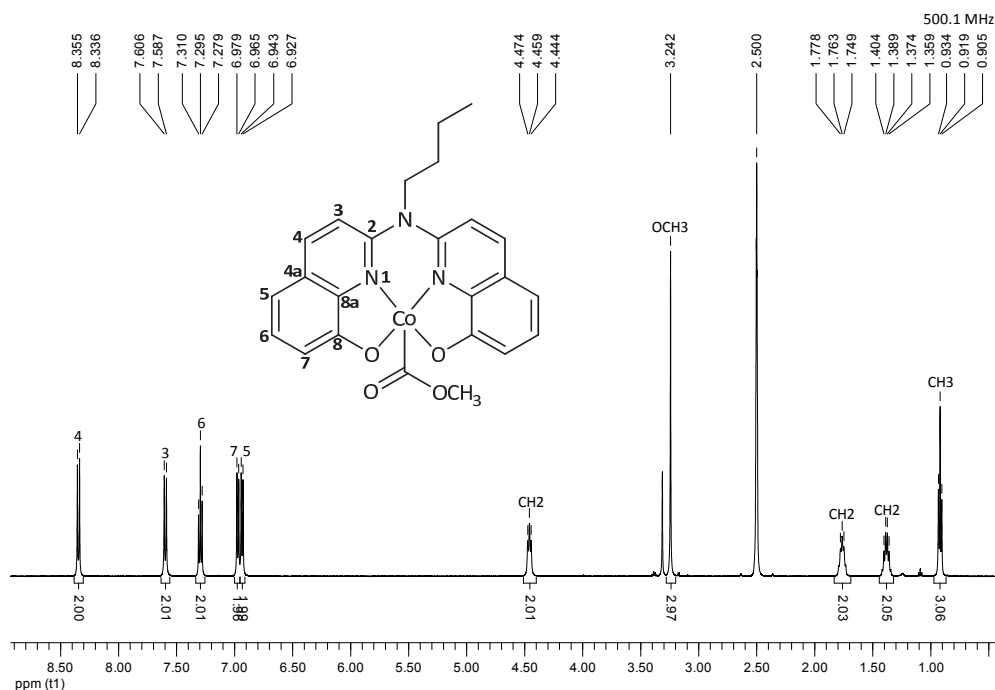


oxidativen Carbonylierung (Abbildung 2.1) wurde die Anilinkomponente weggelassen und das Reaktionsgemisch für etwa 12 h bei 25–60 °C gerührt. Die Mischung wurde nach Ablassen des Überdrucks zum Ausfällen mit Diethylether versetzt woraufhin der Produktkomplex **d**  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **48** isoliert und getrocknet werden konnte.



**Abbildung 2.22:** Darstellung der Methoxycarbonylkomplexe unter katalysennahen Bedingungen im Autoklaven.

Auf diese Weise gelang eine sehr saubere und atomökonomische Darstellung der Methoxycarbonylverbindung in sehr guter Ausbeute von 93%. Das Produkt war im Gegensatz zur klassischen Synthese nicht mit paramagnetischen Substanzen verunreinigt und konnte erstmalig vollständig charakterisiert werden. Ebenso war die Synthese des literaturbekannten  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **66** wie auch der beiden neuen Verbindungen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **74** und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salpyln})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **79** erfolgreich. Alle vier Verbindungen sind rote bis orangefarbene, luftstabile Feststoffe, die sich nur in polaren, koordinierenden Lösungsmitteln gut lösen. Deshalb wurden alle NMR-Spektren in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgenommen, wobei zum Lösen der Substanzen leichtes Erwärmen notwendig war.



**Abbildung 2.23:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

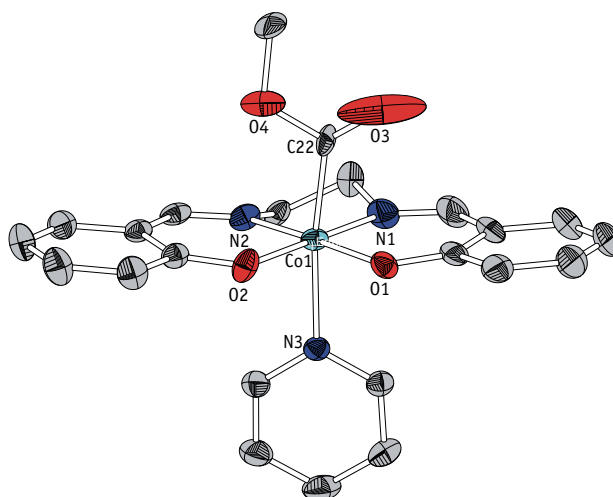
Die Verbindungen sind sowohl thermisch (bis ca. 110 °C) stabil wie auch lichtstabil. Dies ist insofern überraschend, da die Cobalt-Kohlenstoff-Bindung der Alkylverbindungen wie z. B.  $[\text{Co}(\text{salen})\text{CH}_3]$  bekanntermaßen sehr leicht der Homolyse unterliegt.<sup>[25, 219]</sup> Stellvertretend ist in Abbildung 2.23 das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  zu sehen. Im Vergleich zum jeweiligen Methoxykomplex **c** ist bei allen drei Verbindungen mit einem tetradentaten Liganden das Singulett für die Protonen der  $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ -Gruppe um etwa 2 ppm tieffeldverschoben. Der Carbonylkohlenstoff konnte in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dagegen nicht aufgelöst werden. Mit Hilfe der erhaltenen Kreuzsignale für die  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung zwischen der Carbonylgruppe und der Protonen der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe kann jedoch der Resonanzbereich auf 1 ppm eingeschränkt werden. Die Werte für alle drei Verbindungen können der Tabelle 2.4 entnommen werden.

**Tabelle 2.4:** Ausgewählte NMR-Signale für die Methoxycarbonylkomplexe ( $\text{DMSO}-d_6$ ).

Verbindung	$^1\text{H}$ -Signal $\text{OCH}_3$ in ppm	$^{13}\text{C}$ -Signal $\text{OCH}_3$ in ppm	$^{13}\text{C}$ -Signal $\text{C}=\text{O}$ <sup>1</sup> in ppm
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$	3.48	53.4	171.0–172.0
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$	3.33	53.5	170.0–171.0
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$	3.24	53.2	172.5–173.5

<sup>1</sup> über das HMBC-Kreuzsignal ermittelt

## Strukturbestimmungen



**Abbildung 2.24:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{py})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ; Zur besseren Übersicht wurde das fehlgeordnete Lösungsmittelmolekül nicht mit abgebildet.

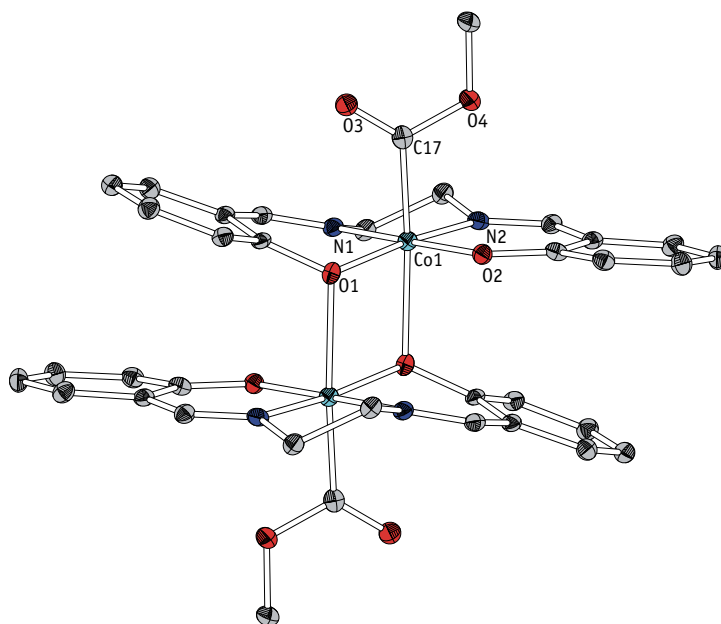
Aus Methanol/Pyridin konnten von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{py})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  bei 4 °C Einkristalle in Form von roten Prismen erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Wie bei den Me-

thoxykomplexen ist das Cobaltatom verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei der Salen-Ligand über N1, N2, O1 und O2 die äquatorialen Koordinationsstellen besetzt (Abbildung 2.24). In den axialen Positionen sind eine fehlgeordnete Methoxycarbonylfunktionalität sowie Pyridin zu finden. Diese weichen mit einem Winkel von  $7.9(2)^\circ$  deutlich von der Linearität ab. Die Ethylenbrücke des Ligandrückgrats ist auch hier verdreht und die phenolischen Einheiten stehen in einem Winkel von  $11.3(1)^\circ$  zueinander. Der Bindungsabstand zwischen Co1 und C22 beträgt  $1.917(5) \text{ \AA}$  während der Abstand zwischen Co1 und dem Neutralliganden Pyridin  $2.136(2) \text{ \AA}$  (Co1–N3) beträgt. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungsabstände und -winkel ist in Tabelle 2.5 zu finden.

**Tabelle 2.5:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{py})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

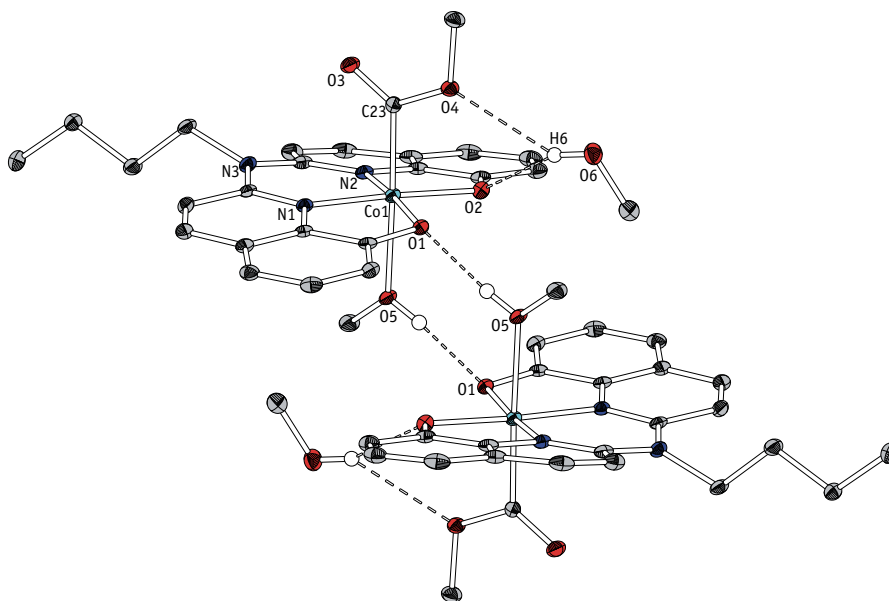
Bindung	Länge in $\text{\AA}$	Atome	Winkel in $^\circ$
Co1–N1	1.871(2)	O1–Co1–N1	94.8(1)
Co1–N2	1.881(2)	O1–Co1–O2	85.2(1)
Co1–O1	1.894(2)	O2–Co1–N2	94.3(1)
Co1–O2	1.885(2)	N1–Co1–N2	85.7(1)
Co1–N3	2.136(2)	N3–Co1–C22	172.1(2)
Co1–C22	1.917(5)	O1–Co1–C22	87.6(1)

Das Pyridin ist für die Synthese wie auch die Katalyse nicht nötig, wurde jedoch für eine bessere Kristallisation zugegeben. Später gelang zudem die Züchtung von Einkristallen ohne den Zusatz von Pyridin. Der Verzicht auf die Stickstoffbase führt dazu, dass für die sechste Koordinationsstelle kein ausreichend starker Ligand zur Verfügung steht und die Koordinationssphäre des Cobalts durch Dimerisierung abgesättigt wird (Abbildung 2.25). Die braunen Plättchen wurden bei  $-30^\circ \text{C}$  aus einer methanolischen Lösung der Komplexverbindung erhalten. Diese kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Cobaltzentrum ist erneut oktaedrisch koordiniert, jedoch ist das gedachte Polyeder aufgrund der Dimerisierung deutlich verzerrt. Als sechster Ligand fungiert das phenolische O1 einer zweiten monomeren Einheit, weshalb die phenolische Einheit um  $20.6(1)^\circ$  aus der Ligandenebene des Salenliganden herausgekippt wird. Dies zeigt auch der Abstand von  $0.221(4) \text{ \AA}$  zwischen O1 und der Ebene, die von O2–Co1–N1–N2 aufgespannt wird. In Folge davon ist der Bindungsabstand Co1–O1 mit  $1.930(3) \text{ \AA}$  leicht verlängert (vgl.  $1.894(2)$  oben). Die Bindungslänge von O1 zum Co1 des Nachbarmoleküls beträgt  $2.213(4) \text{ \AA}$ . Weitere Bindungsabstände und -winkel sind Tabelle 2.6 zu entnehmen.



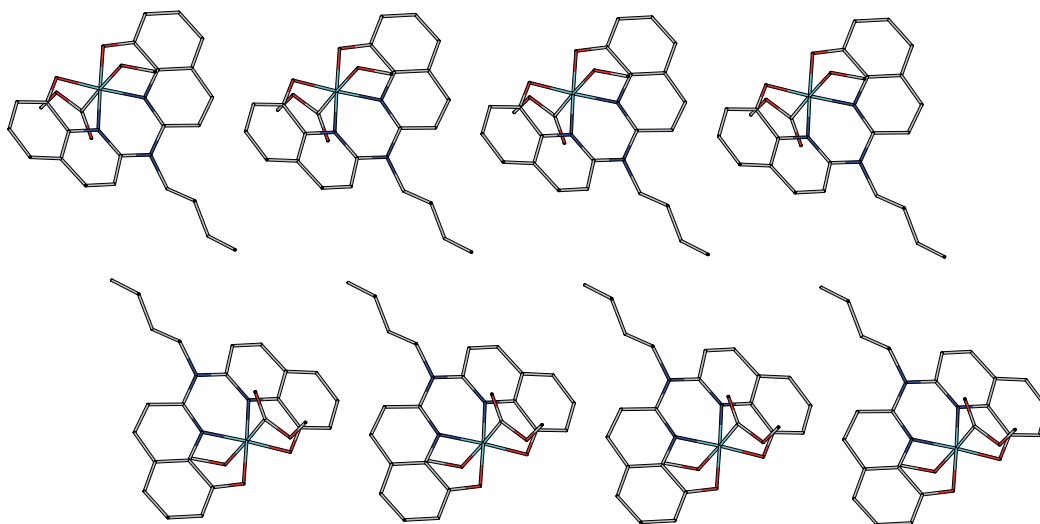
**Abbildung 2.25:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2$ .

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine methanolische Lösung von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  konnten bei Raumtemperatur Einkristalle in Form von orangefarbenen Prismen erhalten werden (Abbildung 2.26). Der Methoxycarbonylkomplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Cobalt ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, was an den unterschiedlichen Kantenlängen zu erkennen ist. Die Methoxycarbonyleinheit ist in der axialen Position zu finden, *trans* dazu wird die sechste Koordinationsstelle des Cobalts durch ein Methanolmolekül besetzt. Hier wird mit einem Winkel von  $178.0(1)^\circ$  für  $\text{O5-Co1-C23}$  annähernd Linearität erreicht. Die Winkel zwischen zwei *cis*-ständigen äquatorialen Haftatomen über das Cobaltzentrum weichen leicht von den idealen  $90^\circ$  ab, was durch den sterischen Zwang, ausgehend vom Ligandgerüst, zu erklären ist. Der Babhq-Ligand liegt nicht in einer Ebene, sondern ist in Richtung der Methoxycarbonylfunktion verbogen. Die Hydroxychinolineinheiten schneiden sich dabei in einem Winkel von  $13.1(1)^\circ$ . Die Schnittgerade verläuft weder durch Co1 noch durch N3, was auf eine Verzerrung des Ligandbackbones schließen lässt. Je Formeleinheit ist ein zusätzliches Äquivalent Methanol als Solvat in der Struktur enthalten. Dieses weist eine H-Brücken-Wechselwirkung zu einem Sauerstoffatom des Babhq-Liganden und der Methoxygruppe (O2 und O4) auf. Über mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen von O1–O5 wird zudem eine Dimerbildung erreicht (Abbildung 2.26).

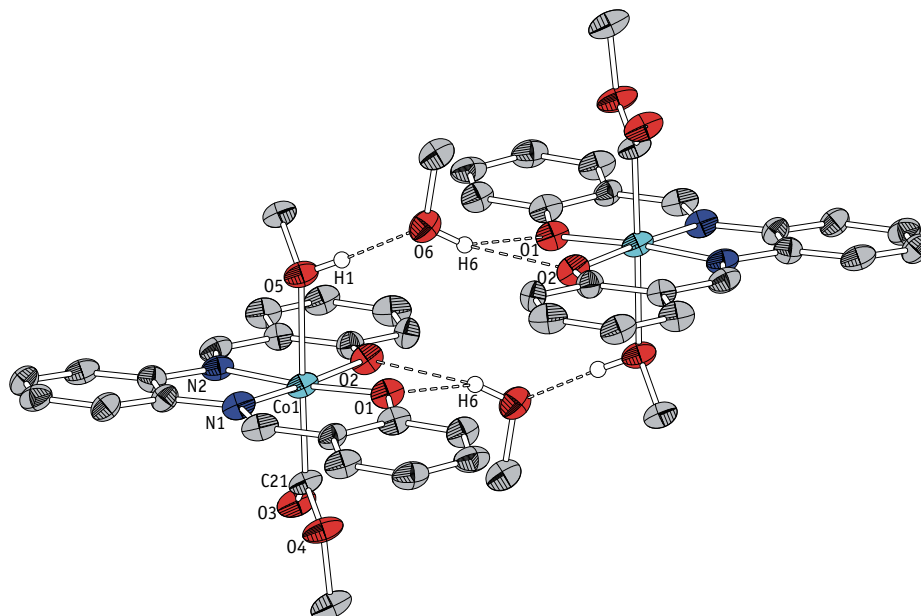


**Abbildung 2.26:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

Diese Dimere richten sich in der Kristallpackung strangförmig aus, wobei die "Butylketten eine Art lipophile Schicht ausbilden (Abbildung 2.27). Als übergeordnete Struktur tritt eine Schichtbildung auf, wobei die jeweils nächste Schicht versetzt angeordnet ist. Es treten  $\pi$ -stacking-Effekte auf, wobei ein Abstand von 6.5–6.6 Å zwischen den Aromaten ermittelt werden kann. Eine Übersicht weiterer Bindungsabstände und -winkel wird in Tabelle 2.6 gegeben.



**Abbildung 2.27:** Weiterer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .



**Abbildung 2.28:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

**Tabelle 2.6:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die drei Verbindungen  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2$ ,  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  sowie  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Bindung/Atome	$[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2$ Länge in Å, Winkel in °	$[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$ Länge in Å, Winkel in °	$[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$ Länge in Å, Winkel in °
Co1–N1	1.886(4)	1.878(2)	1.896(6)
Co1–N2	1.885(4)	1.863(2)	1.883(6)
Co1–O1	1.930(3)	1.901(2)	1.881(5)
Co1–O2	1.893(3)	1.895(2)	1.886(5)
Co1–O5/O1 <sup>1</sup>	2.213(4)	2.133(1)	2.153(5)
Co1–C17/C23/C21 <sup>2</sup>	1.892(5)	1.894(2)	1.887(7)
O1–Co1–N1	91.4(2)	87.2(1)	95.1(3)
O1–Co1–O2	88.7(1)	92.8(1)	83.9(2)
O2–Co1–N2	94.6(2)	87.3(1)	95.3(3)
N1–Co1–N2	85.3(2)	92.4(1)	85.4(3)
O1–Co1–C17 <sup>3</sup>	173.9(2)	178.0(1)	178.9(3)
O5–Co1–C23/C21			
O2–Co1–C17 <sup>3</sup>	88.1(2)	94.6(1)	94.2(3)
O1–Co1–C23/C21			

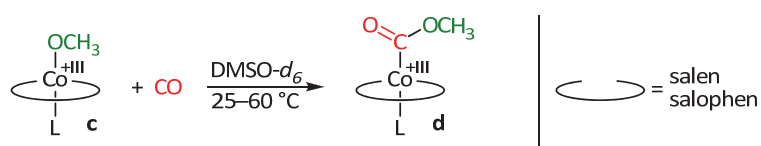
**1:** Für  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$ -Dimer Bindung zu O1' des Nachbarmoleküls; **2:** Kohlenstoff des jeweiligen Methoxy-carbonylliganden; **3:** Für  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$ -Dimer.

Auch für  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]$  war eine Einkristall-Strukturbestimmung möglich. Messbare rote Plättchen konnten aus einer methanolischen Lösung bei  $-30\text{ °C}$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Cobaltzentrum ist analog zu den oben diskutierten Komplexen oktaedrisch koordiniert (Abbildung 2.28). Der vierzählige Ligand ist nur

geringfügig verbogen. Die Ebenen durch die phenolischen Einheiten schneiden sich in einem Winkel von  $6.5(2)^\circ$ . Die Bindungsabstände der Haftatome zum Cobalt liegen alle im Bereich von  $1.881(5)$ – $1.896(6)$  Å, mit Ausnahme des Neutralliganden, dessen Abstand  $\text{Co1-O5}$   $2.153(5)$  Å beträgt. Über ein zusätzliches Molekül Methanol wird mittels H-Brücken eine Dimerisierung ermöglicht. Durch attraktive Wechselwirkungen zwischen O3 der Methoxycarbonylfunktion und dem aromatischen Proton eines Nachbarmoleküls tritt eine übergeordnete Vernetzung auf. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 2.6 zu entnehmen.

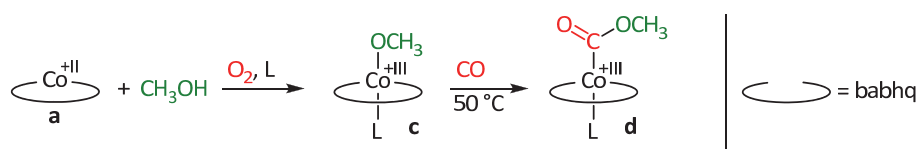
### CO-Insertionsreaktionen

Die Darstellung der beschriebenen Methoxycarbonylverbindungen **d** unter den katalyse-ähnlichen Bedingungen zeigt zum einen, dass diese während der Katalyse tatsächlich gebildet werden können und somit als mögliche Intermediate fungieren könnten. Zum anderen liefert die Bildung aus den eingesetzten Substanzen einen Hinweis auf eine CO-Insertion in die Co-O-Bindung einer zuvor gebildeten Methoxyverbindung **c**. Zur Verifizierung der zweiten These wurden weitere Experimente unternommen.



**Abbildung 2.29:** CO-Insertion zum Methoxycarbonylkomplex ausgehend von der Methoxyverbindung.

Dazu wurde in einem NMR-Rohr  $[\text{Co}(\text{salen})\text{OCH}_3]$  **51** in deuteriertem Dimethylsulfoxid gelöst und im Anschluss für 15 min Kohlenmonoxid durchgeleitet (Abbildung 2.29).<sup>[220]</sup> Dabei trat eine Farbänderung von Rot nach Braun auf. Sowohl die hochaufgelöste massenspektrometrischen als auch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigten zweifelsfrei die Bildung des CO-Insertionsproduktes  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **48**. Große Mengen an paramagnetischen Verunreinigungen von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  lassen jedoch darauf schließen, dass die Insertionsreaktion unter diesen Bedingungen nicht selektiv verläuft. Vollständig dagegen verlief die analoge Insertionsreaktion in die Cobalt-Sauerstoff-Bindung von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3]$  **65**. Hier wurden etwas andere Bedingungen, näher an der Katalyse, gewählt: Der Methoxykomplex wurde unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in  $\text{DMSO-}d_6$  gelöst und in einen Autoklaven überführt. Auf diesen wurden 50 bar Kohlenmonoxid aufgedrückt und für 12 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Mit Hilfe des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte ein deutlicher Umsatz zum Insertionsprodukt festgestellt werden. Zusätzlich konnte  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$ , möglicherweise gebildet über die Methanolyse des Methoxycarbonylkomplexes **d** (vgl. hierzu Abschnitt 2.1.3), detektiert werden.



**Abbildung 2.30:** CO-Insertion zum  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  ausgehend von  $[\text{Co}(\text{babhq})]$ .

Die bisherigen Experimente erfolgten jeweils mit den Reinsubstanzen die zunächst in Dimethylsulfoxid gelöst und anschließend mit Kohlenmonoxid versetzt wurden. Für die Insertion in  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  **73** wurde der Methoxykomplex zunächst *in situ* aus  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{babhq})]$  in Methanol durch Einleiten von Sauerstoff generiert. Aus den vorherigen Versuchen zur Darstellung der Methoxyverbindung ist bekannt, dass hierbei im NMR-Maßstab ein vollständiger Umsatz zu  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  **73** stattfindet. Direkt im Anschluss wurde durch diese methanolische Lösung bei 50 °C für eine Stunde Kohlenmonoxid geleitet, wobei sich die grünliche Lösung langsam rot färbte. Mit zunehmender Reaktionszeit fiel das Insertionsprodukt  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **74** als rot-orangefarbener Feststoff aus. Nach Abdampfen von Methanol und Lösen des Rückstands in  $\text{DMSO}-d_6$  zeigte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vollständigen Umsatz. Das Experiment zeigt, dass die CO-Insertion in die Co–O-Bindung von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  in Methanol schnell und glatt verläuft. Aber der Methoxycarbonylkomplex weist eine eher schlechte Löslichkeit in Methanol auf und fiel deshalb im Verlauf der Insertionsreaktion aus. Dies könnte gerade bei der oxidativen Carbonylierung von Methanol ein Problem darstellen, da dort in reinem Methanol gearbeitet wird. Bei Katalysertemperaturen von 165 °C ist der kritische Punkt von Methanol ( $T_c = 512.5 \text{ K}$ ,  $p_c = 78.5 \text{ bar}$ )<sup>[221]</sup> noch nicht erreicht, dennoch dürfte vorhandene flüssige Phase bereits eine sehr geringe Dichte aufweisen. Das Intermediat könnte ausfallen, sich am Glaseinsatz abscheiden und aufgrund der hohen Temperaturen zerfallen, bevor es homogen in Lösung der weiteren Reaktion zum Dimethylcarbonat unterliegt. Durch Verwendung eines polaren aber aprotischen, höhersiedenden Lösungsmittels könnten weitere Verbesserung erreicht werden.

### Zusammenfassung

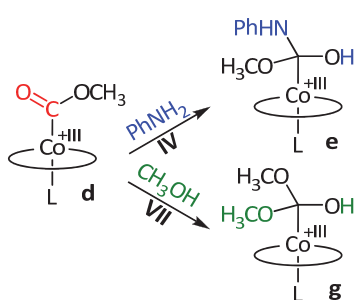
Es ist gelungen, die vier Methoxycarbonylverbindungen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salpryl})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  unter katalyseähnlichen Bedingungen atomökonomisch zu synthetisieren. Dabei wurden teils ausgezeichnete Ausbeuten erhalten. Auf aufwändige Aufarbeitungsschritte konnte aufgrund der hohen Selektivität und mit Wasser als einzigem Nebenprodukt verzichtet werden. Die Verbindungen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  sind bereits literaturbekannt<sup>[24, 222]</sup> wurden jedoch bisher nur teilweise charakterisiert. Auch waren bisher keine strukturellen Daten dieser Substanzen bekannt.



Gleichzeitig legt die gewählte Darstellungsmethode nahe, dass die Methoxycarbonylverbindungen **d** in der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung als Intermediate auftreten können, sofern Methanol als Lösungsmittel eingesetzt wird. Die Bildung über die entsprechenden Methoxyverbindungen **c** durch anschließende CO-Insertion gemäß Schritt **III** konnte in separaten Umsetzungen nachgewiesen werden.

### 2.1.3. Nukleophiler Angriff

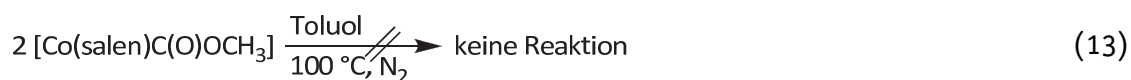
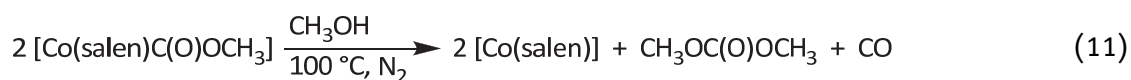
#### Reaktivität der Methoxycarbonylverbindungen gegenüber Methanol



Gemäß den Schritten **IV** und **VII** des postulierten Katalysezyklus (Abbildung 2.10) folgt ein nukleophiler Angriff auf den relativ stabilen Methoxycarbonylkomplex **d**. Aufgrund der Reaktionszusammensetzung kommen als Nukleophile sowohl Anilin als auch das im deutlichen Überschuss vorliegende Lösungsmittel Methanol in Frage. DELLEDONNE *et al.* führten diesbezüglich bereits mechanistische Untersuchungen zur verwandten cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat durch (Gleichung 10).<sup>[223]</sup> Auch bei dieser Katalyse wird die Methoxycarbonylverbindung **d** als wichtiges Intermediat vermutet.



Die Autoren führten zur Untersuchung der Reaktivität von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C(O)OCH}_3]$  drei Experimente im Autoklaven durch. Dazu setzten sie das Intermediat im Autoklaven nach Gleichungen 11–13 in Methanol, Ethanol sowie Toluol für fünf Stunden bei 100 °C um. Beim ersten Experiment konnten DELLEDONNE *et al.* die Bildung von 0.5 mol Dimethylcarbonat je Mol Cobaltkomplex sowie die Bildung von Kohlenmonoxid beobachten.<sup>[223]</sup> Im zweiten Experiment detektierten sie etwa 0.4 mol des gemischten Carbonats Ethylmethylcarbonat, DMC wurde jedoch nicht gefunden. Erneut wurde die Entstehung von Kohlenmonoxid verzeichnet. In Abwesenheit eines Alkohols trat keine Reaktion ein und nur Spuren von CO waren nachweisbar.



Wie die drei Experimente zeigen, sind in der Reaktion zum Dialkylcarbonat formal zwei Äquivalente  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  sowie ein Äquivalent Alkohol involviert. Durch das erste Experiment konnte gezeigt werden, dass aus zwei Mol Methoxycarbonylkomplex nur ein Mol Dimethylcarbonat resultiert. Da unter  $\text{N}_2$ -Inertgasatmosphäre gearbeitet wurde, konnte die Freisetzung von Kohlenmonoxid nachgewiesen werden. Dieses Resultat kann nur durch einen Zerfall eines Methoxycarbonylkomplexes erklärt werden. Die gleiche Reaktion wurde auch in Ethanol durchgeführt, wobei das gemischte Carbonat Ethylmethylcarbonat entstand. Zudem wurde erneut Kohlenmonoxid freigesetzt. Dimethylcarbonat konnte dagegen nicht nachgewiesen werden, was eine Carbonatbildung aus einer intermolekularen Reaktion zweier Intermediatkomplexe ausschließt. Dies wird durch das Ergebnis des letzten Experiments gestützt, wo aufgrund des Fehlens eines Alkohols keine Reaktion auftrat. Hierbei traten zudem nur Spuren von CO auf, was sich mit den eigenen Beobachtungen zur Stabilität der Methoxycarbonylverbindungen deckt. Die Summe dieser Befunde deutet darauf hin, dass ein nukleophiler Angriff des Alkohols auf die Methoxycarbonylverbindung stattfindet und dadurch der letzte Schritt der Katalyse eingeleitet wird (siehe Schritt **VII**).

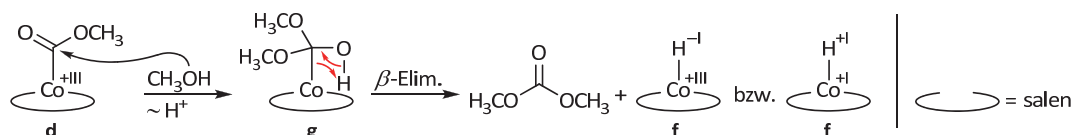


Abbildung 2.31: Darstellung des nukleophilen Angriffs mit anschließender  $\beta$ -H-Eliminierung.

Bei dem postulierten nukleophilen Angriff auf den Carbonylrest würde die tetraedrische Zwischenstufe **g** mit einem quartären Kohlenstoffatom am Cobalt entstehen, einer sofortigen  $\beta$ -H-Eliminierung (Schritt **VIII**) zu Dimethylcarbonat und einer Cobalt(III)-Hydridspezies **f** unterliegen würde (Abbildung 2.31). Diese Hydridoverbindung (oder Cobalt(I)-Protonensäure) könnte wiederum in einer Art Komproportionierungsreaktion mit einem weiteren Äquivalent Cobalt(III)methoxycarbonylkomplex **d** zu zwei Äquivalenten der Ausgangsverbindung  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  **a** sowie je einem Äquivalent Methanol und Kohlenmonoxid reagieren (Gleichung 14). Dies steht im Einklang mit den von DELLEDONNE *et al.* <sup>[223]</sup> gemachten Beobachtungen und erklärt die jeweilige CO-Entstehung sowie das Freiwerden von Methanol im zweiten Experiment. Eine Erklärung dieses Zerfallsweges wäre die Bildung eines intermediären Carbenkomplexes, welcher über die Bildung eines instabilen Carbens zum Cobalt(II)-Komplex, Kohlenmonoxid und Methanol zerfällt (vgl. hierzu Abschnitt 2.2.4).



Ähnliche Redoxreaktionen mit [Co(salen)H]-Komplexen **f** wurden bereits von COSTA *et al.*<sup>[224]</sup> und NISHINAGA *et al.*<sup>[214]</sup> postuliert. In beiden Fällen wird eine Co(III)-Verbindung mit einem Hydridokomplex **f** reduziert und es werden zwei Äquivalente [Co<sup>II</sup>(salen)] **a** als Reaktionsprodukt erhalten. In den hier geschilderten Reaktionen kommen nur jeweils die eingesetzten Co(III)-Verbindungen als Oxidationsmittel in Frage. In der Katalyse jedoch stellen die  $\mu$ -Peroxo-Cobalt(III)-Verbindungen **b** die idealen Oxidationsäquivalente gemäß Schritt **II** dar (Abbildung 2.10). Zwei Hydridoverbindungen **f** stellen formal zwei Wasserstoffradikale für die Peroxidspaltung zur Verfügung. Daraus resultieren zudem die Startkomplexe **a**, wodurch der Zyklus geschlossen wird. Im Abschnitt 2.2.5 werden weitere Untersuchungen zu den vermuteten Hydridoverbindungen diskutiert.

### Eigene Ergebnisse

Eigene Experimente liefern dagegen teils abweichende Ergebnisse. Zunächst wurde die Reaktivität von [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>] **48** in Methanol bei der Katalysetemperatur von 165 °C in drei parallelen Reaktionen im Mikromaßstab (vgl. Abschnitt 6.4) untersucht. Mittels einer gaschromatographischen Untersuchung (externe Kalibration mit internem Standard, vgl. Abschnitt 6.3) konnte für alle drei Ansätze eine DMC-Ausbeute von 84% ermittelt werden. DELLEDONNE *et al.* erhielten dagegen eine Ausbeute von etwa 50%, jedoch bei einer deutlich milderen Reaktionstemperatur von 100 °C.<sup>[223]</sup> Die eigenen Experimente wurden bei 165 °C durchgeführt, da dies die ideale Reaktionstemperatur für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol darstellt.<sup>[18, 225]</sup>

Des Weiteren wurde die Reaktivität bei 165 °C in Toluol geprüft. Dazu wurde analog zu dem oben beschriebenen Experiment methanolfreier Methoxycarbonylkomplex **d** in Toluol suspendiert und im Autoklaven bei 45 bar Stickstoffdruck für eine Stunde bei 165 °C gerührt. Entgegen den von DELLEDONNE *et al.* bei 100 °C gemachten Beobachtungen konnte eine Ausbeute von 74% an DMC ermittelt werden.<sup>9</sup> Gleichung 15 zeigt eine plausible Reaktionsgleichung für das erhaltene Ergebnis, wobei zu beachten ist, dass kein experimenteller Nachweis für das Kohlenmonoxid erbracht wurde.<sup>10</sup>

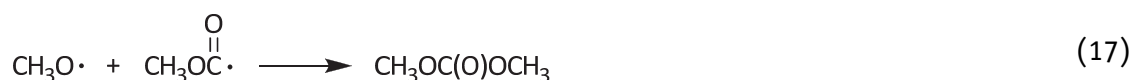
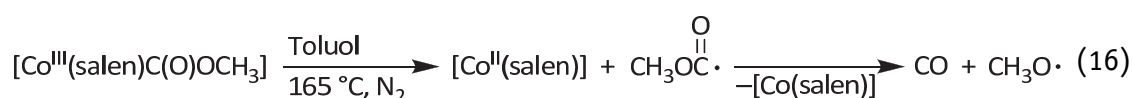


Bei der Reaktionstemperatur von 165 °C ist ein homolytischer Zerfall der Methoxycarbonylverbindung **d** sehr wahrscheinlich, zumal kein polarer Reaktionsweg wie der nukleophile Angriff einer protischen Verbindung zur Verfügung steht. Der radikalische

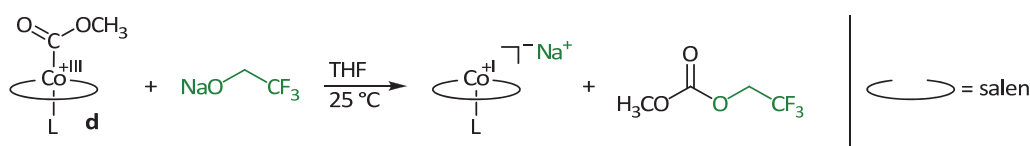
<sup>9</sup> Da hierfür zwei Äquivalente Intermediat **d** zur Bildung von einem Äquivalent DMC nötig sind, wurde für die Ausbeuteberechnung der Faktor 2 miteingerechnet.

<sup>10</sup> Bei den Umsetzungen der verwandten Carbamoylkomplexe mit Anilin konnte dagegen Kohlenmonoxid durch eine Abfangreaktion mit Diiodpentoxid erfolgreich nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 2.2.5).

Zerfall von Alkylverbindungen des Typs  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{R}]$  ist außerdem literaturbekannt.<sup>[25, 219]</sup> Als Homolyseprodukte würden das stabile Radikal  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  **a** sowie ein Methoxycarbonylradikal  $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{C}\cdot$  erhalten werden (Gleichung 16). Dieses könnte anschließend zu Kohlenmonoxid und einem Methoxyradikal fragmentieren, welches mit einem weiteren Methoxycarbonylradikal rekombiniert oder möglicherweise auch mit dem Startkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **d** zum DMC abreagiert (Gleichung 17). Eigene Versuche, solche Radikale mit dem stabilen Radikal Tetramethylpiperidin-*N*-oxid (TEMPO) abzufangen, scheiterten jedoch. Vermutlich sind die Abfangprodukte selbst bei den vorliegenden Temperaturen zu instabil für eine entsprechende Abfangreaktion sein. Interessanterweise konnten bei keiner Reaktion Oxalate gefunden werden. Diese würden durch Rekombination zweier Methoxycarbonylradikale gebildet und somit auf das tatsächliche Auftreten dieser Radikale hindeuten. Möglicherweise finden die Reaktionen zum Carbonat nicht wie in den Gleichungen 16 und 17 isoliert betrachtet, sondern explizit intermolekular zwischen zwei Methoxycarbonylverbindungen statt. Als Nebenprodukt wird dabei Kohlenmonoxid frei.



Umsetzungen in 2,2,2-Trifluorethanol bestätigten die von DELLEDONNE *et al.* gemachten Beobachtungen (Gleichung 12), dass ausschließlich das gemischte Carbonat und nicht etwa DMC als Produkt auftritt. Ebenso war eine Umsetzung mit Natrium-2,2,2-trifluorethanolat zum gemischten Carbonat erfolgreich (Abbildung 2.32).



**Abbildung 2.32:** Umsetzung der Methoxycarbonylspezies mit Natrium-2,2,2-trifluorethanolat unter Bildung des unsymmetrischen Carbonats.

Die Versuche zeigen zum einen, dass der in Schritt **VII** postulierte nukleophile Angriff auf das Intermediat **d** durchaus plausibel ist. Zum anderen wird deutlich, dass die Methoxycarbonylverbindungen **d** unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse nicht besonders stabil sind und je nach Bedingungen einem polaren oder radikalischen Zerfallsweg unterliegen. Zudem deutet alles darauf hin, dass der polare Zerfallsweg zum Carbonat begünstigt wird. Erst bei harscheren Reaktionsbedingungen, und wenn kein polarer Weg in Betracht kommt, treten vermutlich auch radikalische Zerfallswege zum Carbonat auf. Dabei konnten jedoch in keinem Fall Oxalate nachgewiesen werden.

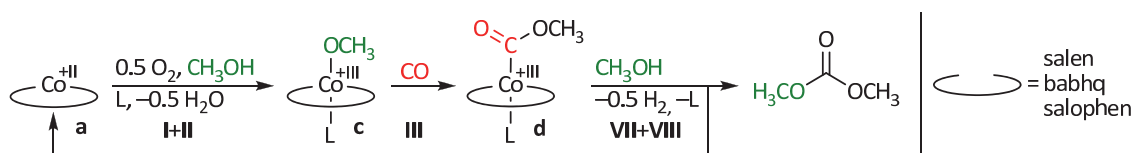
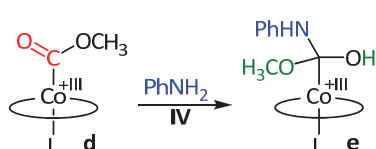


Abbildung 2.33: Schematische Darstellung des Katalysezyklus der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu DMC.

Mit der Überprüfung von Schritt **VII** und der Bildung von Dimethylcarbonat sowie  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  ist der Katalysezyklus der oxidativen Carbonylierung von Methanol geschlossen. Sofern also in der Mischung neben Katalysator, Methanol, Sauerstoff und Kohlenmonoxid keine weiteren Substanzen (wie Anilin) vorhanden sind, läuft unter den gewählten Reaktionsbedingungen die oxidative Carbonylierung von Methanol über die nachgewiesenen Schritte ab (vgl. Abbildung 2.33 sowie Abbildung 2.10): Zunächst findet eine oxidative Aktivierung von Methanol an einem Cobalt(II)-Komplex **a** unter Bildung eines Methoxykomplexes **c** und dem stöchiometrischen Nebenprodukt Wasser (Schritte **I+II**). Es folgt die Insertion von Kohlenmonoxid in die Co–O-Bindung zum relativ stabilen Methoxycarbonyl **c** (Schritt **III**). Ein nukleophiler Angriff von einem weiteren Äquivalent Methanol führt zum Produkt DMC (Schritte **VII+VIII**). Die dabei entstehende instabile tetraedrische Zwischenstufe eliminiert sofort zum Produkt Dimethylcarbonat und einer Cobalt(I)hydridspezies **f**. Diese komproportioniert mit einer weiteren Cobalt(III)-Verbindung wie zum Beispiel einem Methoxykomplex **c** zu zwei Co(II)-Startkomplexen **a** und Methanol. Alternativ zu diesem Schritt kommt unter anderem die Spaltung der O–O-Bindung von  $\mu$ -Peroxokomplexen **b** in Frage.

### Reaktivität der Methoxycarbonylverbindungen gegenüber Anilin



Bei den bisherigen Ausführungen wurde das eigentliche Substrat Anilin außer Acht gelassen. Dieses könnte aber ebenso die Methoxycarbonylverbindungen **d** nukleophil angreifen, wie dies für die Alkohole gezeigt werden

konnte. Umsetzungen dieser Art (Schritt **IV**) sind in der Literatur bislang nicht beschrieben und wurden deshalb in eigenen Versuchen auf ihre Relevanz hin geprüft.

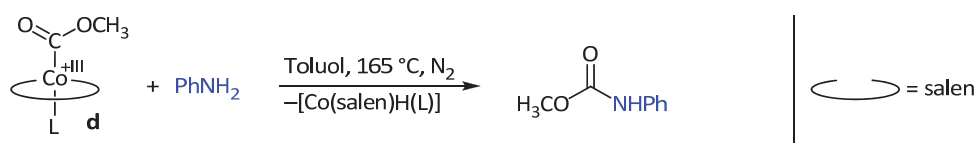
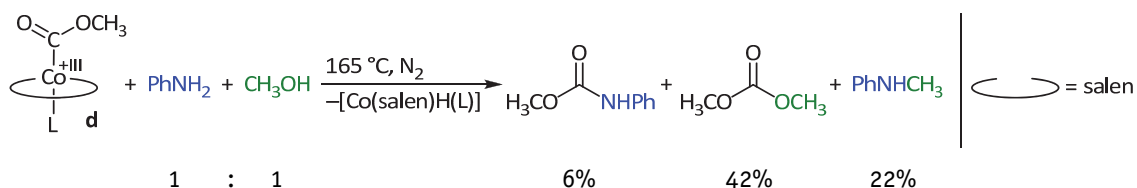


Abbildung 2.34: Schematische Darstellung der versuchten Umsetzung einer Methoxycarbonylspezies **d** mit Anilin.

Dazu wurde in einer Autoklavenreaktion der methanolfreie Methoxycarbonylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **d** in Toluol suspendiert und mit fünf Äquivalenten Anilin versetzt (Abbildung 2.34). Auch hier wurden 45 bar Stickstoff aufgedrückt und die Mischungen für

eine Stunde bei 165 °C gerührt. Die Untersuchung sowie Quantifizierung erfolgte gaschromatographisch über eine externe Kalibration mit internem Standard, der auch in der Reaktionsmischung enthalten war. Überraschenderweise konnte bei allen drei parallelen Experimenten eine Ausbeute an Methyl-*N*-phenylcarbammat von lediglich 4–5% detektiert werden. Der Großteil des Intermediats **d** reagierte stattdessen nach Gleichung 15 zu DMC, welches mit einer Gesamtausbeute von 58–61% nachgewiesen werden konnte (Stöchiometrie in Ausbeuteberechnung berücksichtigt). Der nukleophile Angriff von Anilin scheint dagegen nicht favorisiert zu sein.



**Abbildung 2.35:** Schematische Darstellung der Konkurrenzreaktion zwischen Anilin und Methanol mit der Methoxycarbonylspezies **d**.

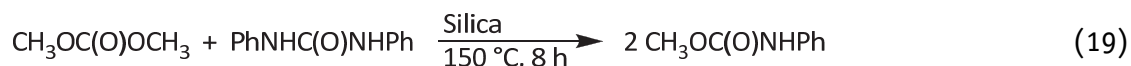
In einer direkten Konkurrenzreaktion zwischen Anilin und Methanol wurde dieses Ergebnis nochmals überprüft (Abbildung 2.35). Hierfür wurde  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **d** in einem 1:1-Gemisch Methanol/Anilin gelöst und bei 165 °C unter 45 bar  $\text{N}_2$ -Druck eine Stunde lang umgesetzt. Erneut konnte nur eine geringe MPC-Ausbeute in Höhe von 6% ermittelt werden. Dagegen wurde das entsprechende Carbonat mit einer Ausbeute von 42% erhalten. Für den in Abbildung 2.10 postulierten Mechanismus bedeuten diese Resultate, dass Schritt **VII** (Methanolangriff) gegenüber Schritt **IV** (Anilinangriff) favorisiert wird.

Eine weitere wichtige Information konnte bei der Auswertung dieses Experiment gewonnen werden. Mit einer Ausbeute von 21–22% wurde *N*-Methylanilin als Nebenprodukt dieser Konkurrenzreaktion identifiziert. Dieses stammt aus der Methylierung von Anilin mit dem Hauptprodukt Dimethylcarbonat (Gleichung 18). Während DMC bei etwa 90 °C unter kinetischer Kontrolle als Carboxymethylierungsmittel eingesetzt werden kann, fungiert es oberhalb von 120 °C unter thermodynamischer Kontrolle als mildes Methylierungsreagenz.<sup>[226]</sup> Somit dürfte die tatsächlich gebildete DMC-Menge mit etwa 64% deutlich höher liegen als die nachgewiesene.



In dieser Methylierungsreaktion ist kein Komplexintermediat involviert, wie in einem separaten Kontrollexperiment bestätigt werden konnte. Unter ansonsten gleichen Bedingungen wurde der obige Versuch in Abwesenheit einer Cobaltverbindung wiederholt. In die Ausgangsmischung wurde bereits die theoretisch maximal mögliche DMC-Konzentration des vorherigen Experiments vorgelegt. Die gaschromatographische Unter-

suchung zeigte nach einer Reaktionszeit von einer Stunde, dass noch 62% der eingesetzten Menge an DMC vorhanden waren. Zusätzlich war mit 28% eine deutliche Menge an *N*-Methylanilin gebildet worden. Diese Resultate decken sich gut mit den zuvor gemachten Ergebnissen. Und tatsächlich tritt *N*-Methylanilin auch während der oxidativen Carbonylierung von Anilin als Nebenprodukt auf, wenn auch nur in geringen Mengen. Die Summe dieser Ergebnisse zeigt jedoch auch, dass die Methanolaktivierungsrouten bezüglich der MPC-Bildung keine Rolle spielt und hauptsächlich zur Nebenproduktbildung beiträgt und somit die Selektivität der Katalyse verschlechtert.



Dennoch ist ausgehend vom Nebenprodukt Dimethylcarbonat eine Bildung von MPC über eine Umesterungsreaktion von Diphenylharnstoff theoretisch denkbar, sofern in der Katalyse gleichzeitig auch Diphenylharnstoff an anderer Stelle gebildet wird (siehe Abschnitt 2.2.4). GUPTÉ *et al.* führten Untersuchungen bezüglich solcher Umesterungsreaktion mit verschiedenen Carbonaten und Harnstoffen durch.<sup>[227]</sup> Dabei zeigte sich jedoch, dass diese konkret für DMC und DPU gemäß Gleichung 19 nicht besonders ausgeprägt ist. Unter den Literaturbedingungen wurde nach acht Stunden bei 150 °C und Kieselgel als Katalysator lediglich eine Ausbeute von 18% erhalten. Dieser Weg dürfte somit bestenfalls eine Nebenreaktion und nicht den Hauptweg darstellen.

#### 2.1.4. Zusammenfassung

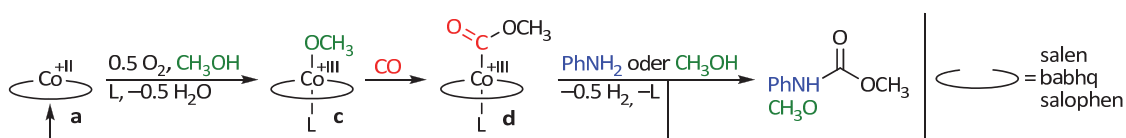


Abbildung 2.36: Darstellung der Methanolaktivierungsrouten ausgehend vom Cobalt(II)-Komplex **a**.

Die Methanolaktivierungsrouten stellen aufgrund der erhaltenen Resultate einen prinzipiell möglichen Reaktionsweg dar, der jedoch sehr wahrscheinlich nicht als idealer Pfad zum Katalyseprodukt MPC in Frage kommt. Stattdessen dürfte damit der Mechanismus der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat weitgehend aufgeklärt sein. Die einzelnen Schritte konnten anhand von Kontrollexperimenten erfolgreich überprüft werden. Im Einzelnen können folgende Aussagen getroffen werden: Es ist möglich, die Cobalt(III)-Alkoxyverbindungen **c** durch Oxidation der Cobalt(II)-Komplexe **a** mit Sauerstoff in Gegenwart von Alkoholen zu erhalten. Für die literaturbekannte Verbindung [Co(salen)OCH<sub>3</sub>] **51** sowie für die beiden neuen Komplexe [Co(babhq)OCH<sub>3</sub>] **73** und [Co(salophen)OCH<sub>3</sub>] **65** gelang erstmals eine vollständige Charakterisierung. Die beiden letztgenannten konnten zudem strukturell untersucht



werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Kohlenmonoxid in die Cobalt-Sauerstoffbindung der Methoxykomplexe **c** inseriert. Diese Reaktion kann bereits bei Raumtemperatur hinreichend schnell eintreten und scheint in Methanol besser als in Dimethylsulfoxid zu verlaufen. In einer Eintopfsynthese können die beiden Reaktionen, Oxidation und Insertion, optimal kombiniert werden. Auf diesem Weg ist es möglich die Methoxycarbonylverbindungen **d**, die stabilsten Intermediate dieser Route, auf sehr effiziente und saubere Art und Weise in sehr guten Ausbeuten darzustellen. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von CO werden die hydrolyseempfindlichen Methoxykomplexe **c** sofort zur stabileren Methoxycarbonylspezies **d** abgefangen. Eine Darstellung über den klassischen Weg der Reduktion zur Cobalt(I)-Spezies und anschließender Umsetzung mit einem Elektrophil wie Chlorameisensäuremethylester ist nicht nötig (Gleichung 9). Darüber hinaus kann auf aufwändige Aufreinigungsschritte verzichtet werden. Die beiden bekannten Komplexe  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **48** und  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **66** sowie die beiden neuen Verbindungen  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **74** und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salpryln})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **79** konnten erstmals vollständig charakterisiert werden. Diese Intermediate sind relativ stabil, zerfallen jedoch bei Temperaturen oberhalb von 120 °C. Zudem werden sie von protischen Substanzen wie Methanol oder Anilin angegriffen (Schritte **IV** und **VII**), wobei der Alkohol deutlich bevorzugt und selektiv zu Dimethylcarbonat reagiert. Methyl-*N*-phenylcarbamate reagiert dagegen nur in geringen Mengen gebildet. Diese Resultate konnten in einer Konkurrenzreaktion belegt werden. Es konnten keine Oxalate gefunden oder intermediär auftretende Radikale mit TEMPO abgefangen werden. Da die Bildung von DMC deutlich favorisiert wird, scheint diese Route eher eine untergeordnete Rolle bei der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin zu spielen. Jedoch könnte sie mitverantwortlich für das Nebenprodukt *N*-Methylanilin sein und dabei zunehmend in den Vordergrund treten, wenn im Batch-Betrieb die Reaktionsmischung mit fortschreitender Dauer an Anilin verarmt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dürfte somit der nukleophile Angriff auf die Methoxycarbonylverbindung **d** sein, weil es sich dabei um die stabilste isolierte Verbindung handelt und für diese Reaktion die höchste Reaktionstemperatur von Nöten ist.



## 2.2. Anilinaktivierung

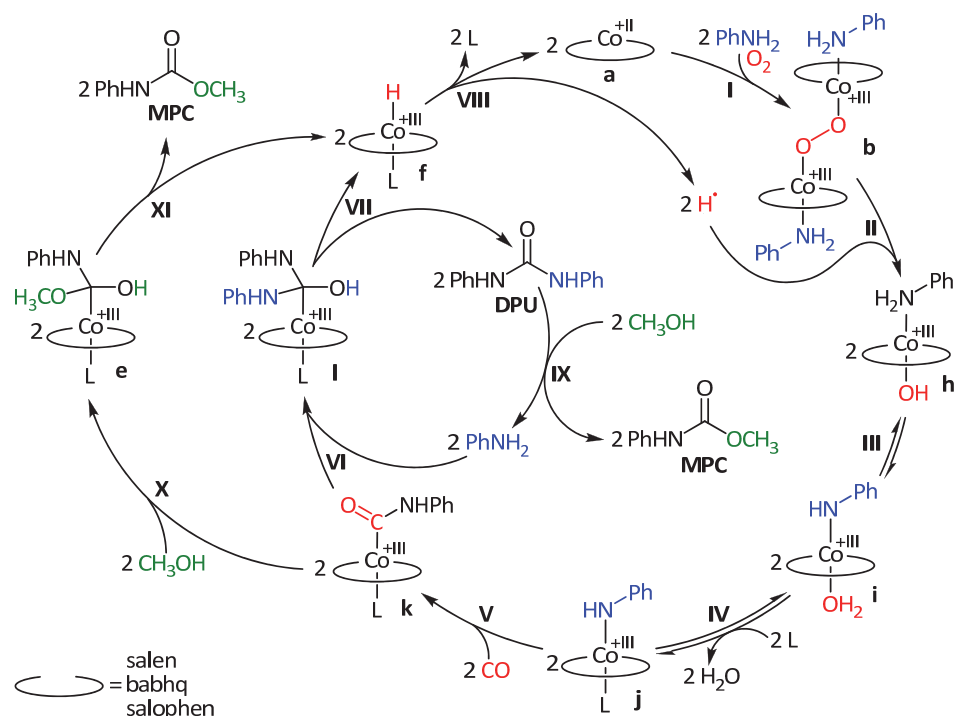
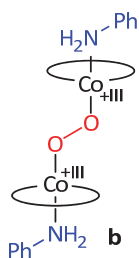


Abbildung 2.11: Katalysezyklus über die Anilinaktivierungsroute ausgehend vom jeweiligen Cobalt(II)-Komplex.

Der in Abbildung 2.11 gezeigte Zyklus zur oxidativen Carbonylierung von Anilin basierend auf einer Anilinaktivierung. Im Gegensatz zur oben vorgestellten Methanolaktivierungsroute wird das Lösungsmittel erst zu einem späteren Zeitpunkt relevant. Im Folgenden wird die Plausibilität der einzelnen postulierten Schritte und Intermediate anhand von Literaturdaten und Ergebnissen aus den eigenen Experimenten diskutiert. Auch hierfür wurde versucht, die wichtigsten Intermediate darzustellen und zu charakterisieren, um diese in Kontrollexperimenten zur Reaktion zu bringen und damit die mechanistischen Schritte zu belegen.

### 2.2.1. $\mu$ -Peroxoverbindung



In Schritt I wird analog zur Methanolaktivierung die Oxidation von zwei Cobalt(II)-Startkomplexen **a** zu  $\mu$ -peroxoverbrückten Cobalt(III)-Dimeren **b** vermutet. Als axiale sechste Liganden dürften Anilinmoleküle als basischste Verbindungen in der Katalysemischung fungieren, aber auch das Lösungsmittel Methanol oder das Zwischenprodukt Diphenylharnstoff können diese Funktion übernehmen. In Abschnitt 2.1.1 wurde bereits detailliert auf die literaturbekannten Daten eingegangen. In eigenen Experimenten wurde versucht sowohl einige bekannte Peroxoverbindungen wie auch das unbekannte Anilinaddukt **b** basierend auf den Literaturvorschriften darzustellen. Problematisch ist hierbei die Oxida-

tionsempfindlichkeit von Anilin, die bereits an Luft in Abwesenheit eines Metallkatalysators beobachtet werden kann. Dabei werden Oligo- und Polyaniline sowie Azobenzole als Oxidationsprodukte erhalten (siehe Abschnitt 2.3).

### Eigene Ergebnisse

Aus den Versuchen von FLORIANI *et al.* ist bekannt, dass gute  $\sigma$ -Donorliganden in den axialen Positionen zur Stabilisierung der  $\mu$ -Peroxoverbindungen wichtig sind.<sup>[29, 211]</sup> Die Autoren konnten unter anderem stabile Addukte mit Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Pyridin und Pyridinoxid synthetisieren. Zudem beschrieben die Autoren, dass die Sauerstoffaddukte beim Versetzen mit Dichlormethan oder Benzol sowie beim Erhitzen auf 80 °C im Vakuum zerfielen. Weiterhin reagieren die Komplexe gemäß Abschnitt 2.1.1 mit protischen Verbindungen wie etwa Wasser oder Alkoholen. Deshalb wurden derartige Bedingungen in den eigenen Synthesen vermieden und unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet.



Zur Darstellung der  $\mu$ -Peroxoverbindungen gemäß Gleichung 20 mit L = dmf, dmsO wurden unter Schutzgasatmosphäre gesättigte Lösungen von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  in DMF bzw. DMSO hergestellt. Über Trockenröhrchen, befüllt mit wasserfreiem Calciumchlorid, wurde ein langsames Eindiffundieren von Luftsauerstoff ermöglicht. Innerhalb von wenigen Tagen konnte in beiden Fällen ein schwarzer mikrokristalliner Niederschlag isoliert werden. Dabei handelte es sich jedoch im Vergleich zur eingesetzten Stoffmenge an Edukt nur um geringe Mengen. Für eine bessere Ausbeute wurde deshalb ein Darstellungsversuch unter Einleiten von reinem Sauerstoff in eine Suspension von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  in Tetrahydrofuran unter Zusatz von drei Äquivalenten DMSO unternommen. Bereits nach zwei Minuten bildete sich der Peroxokomplex als brauner amorpher Niederschlag.

**Tabelle 2.7:** Ermittelte Raman-Resonanzbanden der synthetisierten Peroxoverbindungen.

Ligand L	Erscheinungsform	$\tilde{\nu}(\text{O}-\text{O})$ in $\text{cm}^{-1}$	Lit. $\tilde{\nu}(\text{O}-\text{O})$ in $\text{cm}^{-1}$	Rel. Intensität
DMF	kristallin	898	897 <sup>[228]</sup>	mittelstark, breit
DMSO	kristallin	878	876 <sup>[229]</sup>	mittelstark, breit
DMSO	amorph	902*		schwach, breit

Anregungswellenlänge: 487.987 nm; \* abweichende Anregung bei 632.817 nm.

Eine Charakterisierung der drei isolierten Verbindungen nach heutigen Standards war jedoch nicht möglich. Aufgrund der Schwerlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln war eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich. Ein Lösungsversuch unter Erhitzen führte zum Zerfall der Verbindung und intensiver Gasentwicklung. Ebenso gelang keine Analyse per Massenspektrometrie, da die Peroxoverbindungen für die Elektronen-

stoßionisation in der Gasphase thermisch zu labil sind und für ESI/MS oder APCI/MS eine Protonierung nötig ist, was jedoch einen Zerfall der Verbindung zur Folge hat. Wie in der Literatur wurden die Substanzen per Raman-Spektroskopie identifiziert.<sup>[228-229]</sup> Dies geschah anhand von Vergleichswerten für die Raman-Resonanzbande der Peroxo-einheit.<sup>[228-229]</sup> Zur Kalibration der Wellenlängenskala wurde den KBr-Presslingen Kaliumsulfat als interner Standard zugefügt. Im Allgemeinen zeigten die mikrokristallinen Proben wesentlich intensivere Banden im Vergleich zur amorphen Probe. Tabelle 2.7 zeigt die ermittelten Raman-Resonanzbanden der isolierten Verbindungen gegenüber den Literaturwerten, anhand welcher eine Identifizierung vorgenommen wurde. Zusätzlich dazu bestätigen die exakten Werte der CHN-Elementaranalytik die korrekte Stoffzusammensetzung für das amorphe O<sub>2</sub>-Addukt [ $\{\text{Co}(\text{salen})(\text{dmsO})\}_2(\mu\text{-O}_2)$ ] **62** (berechnet | gefunden, in %: C 51.55 | 51.55; H 4.81 | 4.85; N 6.68 | 6.65).

### Reaktivität gegenüber Anilin

NISHINAGA *et al.* lösten [ $\{\text{Co}(\text{salen})(\text{dmf})\}_2(\mu\text{-O}_2)$ ] in Alkohol und erhielten gemäß Abbildung 2.20 vollständigen Umsatz zum entsprechenden Alkoxykomplex, wobei ein halbes Äquivalent Sauerstoff freigesetzt wurde.<sup>[206]</sup> Um die analoge Reaktion mit Anilin zu überprüfen, wurde [ $\{\text{Co}(\text{salen})(\text{dmsO}-d_6)\}_2(\mu\text{-O}_2)$ ] *in situ* in einem NMR-Rohr dargestellt und mit leichtem Überschuss an Anilin versetzt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden, der Peroxokomplex lag weiterhin ungelöst als Feststoff vor. Die Anilinmenge wurde um ein vielfaches erhöht und das NMR-Rohr im Anschluss für 5 h auf 60 °C erwärmt. Dies führte zu einem langsamen Auflösen des Niederschlags, jedoch brachte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keinen Aufschluss über die Reaktion, da im Grunde nur Anilin zu detektieren war. Möglicherweise stellte die Schwerlöslichkeit ein erhebliches Problem dar, welches unter Katalysebedingungen nicht auftreten dürfte. Zudem waren im Vergleich zum postulierten Mechanismus keine entsprechenden Reduktionsäquivalente, wie Wasserstoffradikale aus Schritt **III** vorhanden.

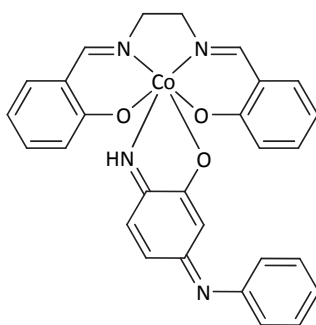


Da beim obigen Experiment bei Raumtemperatur keine offensichtliche Reaktion erfolgte, wurde analog zu der erfolgreichen Darstellung der O<sub>2</sub>-Addukte mittels Eindiffundieren von Luftsauerstoff ein Versuch mit L = Anilin unternommen (Gleichung 21). Dazu wurde [ $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$ ] in Dichlormethan suspendiert und mit zwei Äquivalenten Anilin versetzt. Die Mischung wurde unter Umschwenken leicht erwärmt und im Anschluss mit einem Trockentröhrchen versehen. Die Mischung wurde innerhalb von Stunden dunkler und ein schwarzer mikrokristalliner Feststoff konnte nach 24 h isoliert werden. Anhand des Ramanspektrums war keine eindeutige Aussage zu treffen, ob es sich tatsächlich um einen Peroxokomplex handelte, wenngleich im fraglichen Bereich schwache Banden zu finden

waren. Analog zum Verhalten der übrigen Peroxoverbindungen waren die isolierten Mikrokristalle extrem schwerlöslich in den gängigen Lösungsmitteln und beim Erhitzen in DMSO- $d_6$  trat eine schlagartige intensive Gasentwicklung auf, woraufhin sich der Feststoff vollständig auflöste. Als Zerfallsprodukt konnte  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  anhand der zugehörigen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden (Gleichung 22). Jedoch fehlten die entsprechenden Signale für Anilin, welches beim Zerfall in gleicher Menge freigesetzt werden sollte.



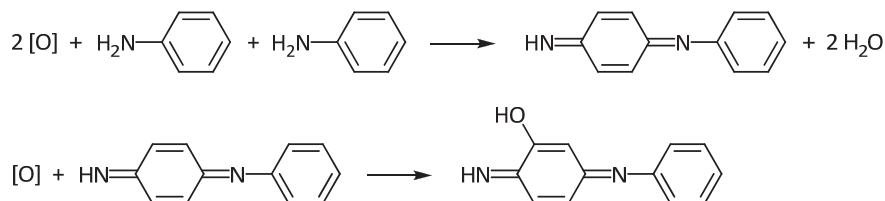
Aufgrund der gemachten Beobachtungen ist davon auszugehen, dass ein Peroxokomplex erhalten wurde, der jedoch nicht durch Anilin in den axialen Positionen stabilisiert wurde. Den Peroxokomplex  $[\{\text{Co}(\text{salen})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$  stellten bereits FLORIANI *et al.* aus in Chloroform aktivierten festen  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  mit Luftsauerstoff dar.<sup>[29]</sup>



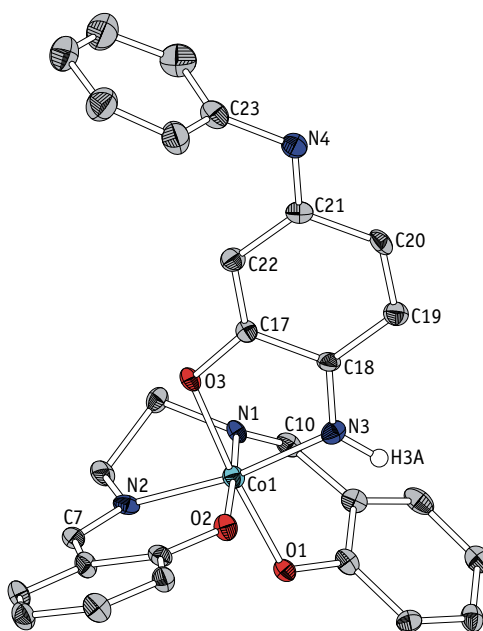
**Abbildung 2.37:**  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\{6\text{-imino-3-(phenylimino)cyclohexa-1,4-dienolato}\}\kappa\text{N}^6,\kappa\text{O}^1]$ .

Wird dagegen die Reaktionsmischung, aus der die Mikrokristalle erhalten wurden, für mehrere Tage stehen gelassen, kann eine Anilinaktivierung festgestellt werden. Es gelang die Isolierung eines violetten Feststoffes, der in Tetrahydrofuran teilweise löslich war. Aus einer gesättigten THF-Lösung konnten schwarz-rote Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenbeugung untersucht wurden. Das Ergebnis der Strukturlösung ist in Abbildung 2.37 skizziert, während Abbildung 2.39 einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur zeigt. Es handelt sich um einen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]$ -Komplex, der einen zweizähnigen Liganden mit einer chinoiden Struktur trägt. Dieser ist über einen Iminostickstoff sowie über einen anionischen Sauerstoff gebunden. In *para*-Position zum Stickstoff wird die chinoiden Struktur durch einen Phenyliminorest vervollständigt. Sehr wahrscheinlich entstammt dieser Ligand einem Anilin, welches an einer Peroxoverbindungen unter Übertragung eines Sauerstoffes aktiviert und gebunden wurde. Die dadurch positivierte *para*-Position wurde im Anschluss von einem weiteren aktivierten Anilin (eventuell von einem Aminylradikal aus einem Anilidokomplex **j** übertragen) angegriffen. Diese oxidative Kupplung von zwei Anilinmolekülen durch Peroxocobaltkomplexe ist das Ergebnis einer komplexen

Reaktionskaskade, an der wahrscheinlich drei Peroxidäquivalente beteiligt sind (Abbildung 2.38).



**Abbildung 2.38:** Schematische Darstellung der oxidativen Kupplung von zwei Anilinmolekülen.



**Abbildung 2.39:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\{6\text{-imino-3-(phenylimino)cyclohexa-1,4-dienolato}\}-\kappa\text{N}^6, \kappa\text{O}^1}] \cdot \text{THF}$ .

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Zusätzlich zur gezeigten Verbindung enthält die asymmetrische Einheit ein Molekül Tetrahydrofuran, welches über zwei mittelstarke Wasserstoffbrücken mit dem Salenliganden wechselwirkt. In Abbildung 2.39 ist deutlich zu erkennen, dass der Salenligand eine Verdrillung eingehen muss, um dem zweizähligen Liganden zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen am Cobalt zu Verfügung zu stellen. Hierfür bindet eine phenolische Einheit über O1 in axialer Position, während die zweite über O2 sowie die Iminstickstoffe N1 und N2 wie gehabt die äquatorialen Positionen besetzen. Die Verdrillung kann anhand der beiden Torsionswinkel  $175.1(5)^\circ$  für N1–Co1–N2–C7 und  $127.1(5)^\circ$  für N2–Co1–N1–C10 sowie dem Winkel von  $54.9(1)^\circ$  zwischen den beiden phenolischen Einheiten verdeutlicht werden. N3 und O3 des monoanionischen zweizähligen Liganden komplettieren das Oktaeder um das Cobaltatom, wobei N3 mit einem Abstand von  $0.296(4) \text{ \AA}$  über der

Ebene aus O2, N1, N2 und Co1 steht. Generell fällt eine meridionale Anordnung der Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome auf. Die jeweiligen Bindungsabstände und -winkel liegen im Rahmen der bisher diskutierten Strukturen. Das Vorliegen einer chinoiden Struktur wurde aus den Bindungsabständen abgeleitet. So liegen die Bindungsabstände für C18–N3 und C21–N4 mit 1.283(6) Å und 1.293(6) Å im Bereich von C=N-Doppelbindungen<sup>[230]</sup>, wohingegen der Abstand C23–N4 mit 1.458(7) Å deutlich einer Einfachbindung<sup>[230]</sup> entspricht. Dementsprechend werden für C17–C22 und C19–C20 mit  $1.351 \pm 0.02$  Å Doppelbindungscharakter und für C17–C18, C18–C19, C20–C21 und C21–C22 mit  $1.449 \pm 0.02$  Å annähernd Einfachbindungscharakter gefunden. Das Proton H3A wurde in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert sondern für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert. Über Wasserstoffbrücken zu O2 eines weiteren Komplexmoleküls werden Dimere ausgebildet (H3A–O2' 2.102(4) Å). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

**Tabelle 2.8:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\{\text{6-imino-3-(phenylimino)-cyclohexa-1,4-dienolat}\}-\kappa\text{N}^6, \kappa\text{O}^1]\cdot\text{THF}$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
C18–N3	1.283(6)	O1–Co1–O2	89.2(2)
C21–N4	1.293(6)	O2–Co1–N2	94.0(2)
C23–N4	1.458(7)	O2–Co1–N3	88.7(2)
C17–C18	1.468(7)	N1–Co1–N3	94.7(2)
C18–C19	1.452(7)	N1–Co1–N2	82.8(2)
C19–C20	1.334(7)	O3–Co1–N3	83.8(2)
C20–C21	1.463(7)	O1–Co1–O3	175.3(1)
C21–C22	1.430(7)	N1–Co1–O2	176.4(2)
C22–C17	1.367(7)	N2–Co1–N3	170.8(2)

Diese Struktur zeigt zumindest die Möglichkeit einer oxidativen Anilinaktivierung an Peroxoverbindungen des  $[\text{Co}(\text{salen})]$  auf, die eine der möglichen Nebenreaktionen darstellt (Bildung von Polyanilin, vgl. Abschnitt 2.3). Gleichzeitig beruht die hier gebildete Struktur auf der Flexibilität des Salengerüsts, wie sie die weiteren Liganden Salophen und Babhq nicht unbedingt aufweisen. Eine zu große  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Ligand-Flexibilität könnte also mitverantwortlich für unerwünschte Nebenreaktionen und damit geringerer Katalysespezifität sein.

### Reaktivität gegenüber Anilin in Gegenwart von Kohlenmonoxid

Sollte es möglich sein, einen Anilidokomplex **i** gemäß den Schritten **II** und **III** durch Umsetzung eines Peroxokomplexes **b** in Gegenwart zweier Reduktionsäquivalente (2 H oder CO) mit Anilin zu generieren, könnte diese Amidoverbindung zu instabil beziehungsweise zu reaktiv für eine Isolierung sein. Beispielsweise wäre nach Gleichung 23 eine Homolyse zum stabilen Radikal  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  und einem Anilidoradikal denkbar. In

Folge davon würden wiederum beispielsweise zwei dieser Radikale zum stabileren Produkt 1,2-Diphenylhydrazin rekombinieren. Eine anschließende Oxidation führt zum in der Katalyse nachgewiesenen Nebenprodukt Azobenzol.



Aus diesem Grund wurden weitere Umsetzungen der dargestellten Peroxoverbindung mit Anilin in Gegenwart von Kohlenmonoxid durchgeführt, um eventuell instabile Anilido-komplexe **i** bzw. **j** zum Carbamoylkomplex **k** abzufangen (Schritt **V**; vgl. Abschnitt 2.2.3). Dazu wurden in Autoklavenreaktionen der jeweilige Peroxokomplex mit etwa vier Äquivalenten Anilin sowie Dimethylsulfoxid- $d_6$  versetzt. Die Reaktionsansätze wurden dabei unter Sauerstoffausschluss vorbereitet und durchgeführt. Auf den Autoklaven wurden im Anschluss 40 bar Kohlenmonoxid aufgedrückt und die Reaktionsmischungen bei 60 °C gerührt. Die Produktmischungen wurden ohne weitere Aufreinigung NMR-spektroskopisch analysiert.

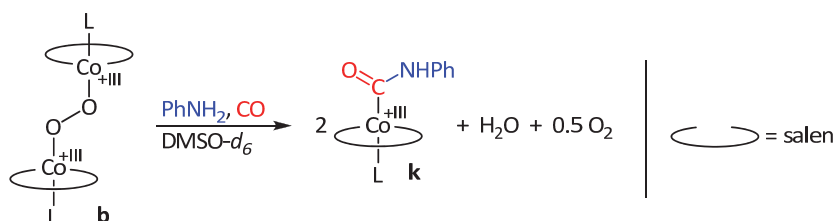


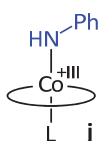
Abbildung 2.40: Umsetzung der Sauerstoffaddukt Komplexe mit Anilin und Kohlenmonoxid.

Gemäß Abbildung 2.40 könnten im Idealfall zwei Äquivalente Carbamoylverbindung **k** gebildet werden. Tatsächlich entstand für alle drei eingesetzten Peroxoverbindungen der Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **49**, dessen Identifikation anhand einer sauberen und vollständig charakterisierten Referenzverbindung möglich war (siehe Abschnitt 2.2.3). In allen drei Fällen waren daneben Wasser sowie  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  in unterschiedlichen Verhältnissen zum Hauptprodukt **49** nachzuweisen. Sowohl beim Edukt  $[\{\text{Co}(\text{salen})(\text{dmf})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$  **61** als auch bei  $[\{\text{Co}(\text{salen})(\text{dmsO})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$  **62** konnte der jeweilige axiale Ligand dmf bzw. dmsO in den NMR-Spektren identifiziert und quantifiziert werden, was die ursprüngliche Zusammensetzung der Peroxokomplexe zusätzlich bestätigt. Die größte Ausbeute mit knapp 70% an Carbamoylverbindung konnte in der Umsetzung mit  $[\{\text{Co}(\text{salen})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$  ermittelt werden. Die Durchführung der Reaktionen in kleinen Maßstäben in  $\text{DMSO-}d_6$  erwies sich insofern als vorteilhaft, als dass jeweils die gesamte Reaktionsmischung im Anschluss an die Umsetzung untersucht werden konnte und somit alle gelösten Produkte und Nebenprodukte in den NMR-Spektren ersichtlich waren.

## Zusammenfassung

Es ist gelungen diverse,  $\mu$ -Peroxoverbindungen **b** zu synthetisieren und in gezielten Umsetzungen auf ihre Reaktivität bezüglich Anilin zu untersuchen. Während eine Reaktion mit Alkoholen lange literaturbekannt ist, konnte hier erstmals der Reaktionsweg zum Carbamoylkomplex **k** verifiziert werden. Eine direkte Isolierung eines Anilidointermediats **j** gelang nicht. Jedoch wurde eine Kristallstruktur einer Verbindung erhalten, die auf eine Anilinaktivierung an einem Peroxokomplex zurückzuführen ist. Ob während der Katalyse Anilin oder eine andere Verbindung als axialer Ligand bindet, konnte nicht geklärt werden, sollte aber auf Basis der gemachten Beobachtungen unerheblich sein. Zusammenfassend bestätigten die bisherigen Ergebnisse im Grunde den postulierten Mechanismus bezüglich der ersten Schritte bis zum Carbamoylintermediat **k**. Zuerst ist also eine Oxidation des Katalysators **a** notwendig, gefolgt von einer Reaktion mit Anilin in Gegenwart von Kohlenmonoxid zum Carbamoylkomplex **k**. Ein Einstieg in den Katalysezyklus scheint somit auch ohne die Wasserstoffradikale aus der Homolyse eines Hydridokomplexes **f** in Schritt **VIII** möglich.

### 2.2.2. Anilidokomplex



Wie bei der Methanolaktivierungsrouten tritt im letzten Schritt (**VIII**) des Zyklus eine Homolyse von Hydridoverbindungen **f** auf. Durch die dabei freigesetzten Reduktionsäquivalente in Form von Wasserstoffradikalen sollte das stärkste Oxidationsmittel im System, die Peroxospezies **b**, in Schritt **II** reduktiv zur Hydroxoverbindung **h** gespalten werden. Diese könnte im Gleichgewicht mit dem Amidokomplex **i** vorliegen, welcher wiederum den schwachen Liganden Wasser gegen einen besseren bzw. im Überschuss vorliegenden Liganden unter Bildung eines Amidokomplexes **j** austauscht (Gleichgewichtsschritt **IV**). Der Anilidokomplex **j** stellt ein wichtiges Intermediat auf der Anilinaktivierungsrouten dar und ist im Grunde das Pendant zum Methoxykomplex **c** der Methanolaktivierungsrouten. Bereits MADDINELLI *et al.*, BASSOLI *et al.*, BOLZACCHINI *et al.* und auch CHEN *et al.* postulierten unter anderem einen Amidokomplex **j** als Intermediat in der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Aminen,<sup>[146-147, 151, 205]</sup> keine der Forschergruppen hat jedoch die Amidokomplexe synthetisiert oder isoliert.

### Eigene Ergebnisse

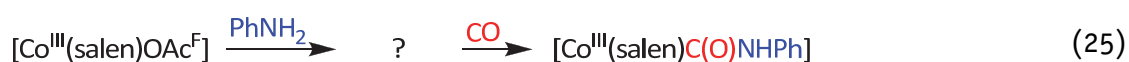
Wie oben beschrieben gelang ausgehend von einer Anilinaktivierung an Peroxokomplexen **b** keine Darstellung und Isolierung einer Amidoverbindung **j**. Dagegen war eine entsprechende Umsetzung in Gegenwart von Kohlenmonoxid zum Insertionsprodukt



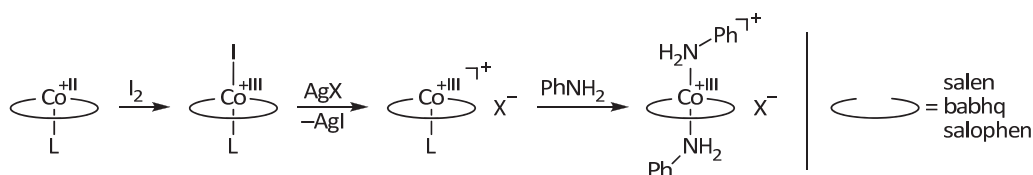
Carbamoylkomplex **k** erfolgreich, was indirekt auf die Existenz des zugehörigen Amidkomplexes **j** als Vorstufe schließen lässt. Deshalb wurden weitere Versuche zur Darstellung einer Anilidoverbindung **j** unternommen.



Zunächst wurde in einfachen Salzeliminierungsreaktionen (Gleichung 24) versucht den Anilidokomplex **j** aus Halogenidokomplexen zu synthetisieren. Dazu wurden  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{I}]$  bzw.  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{Cl}]$  mit Lithiumanilid LiNHPh umgesetzt. Dabei kam es vermutlich zu Redoxreaktionen statt zu einer selektiven Ligandaustauschreaktion unter Salzeliminierung. In beiden Fällen wurde als Hauptprodukt das paramagnetische  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  erhalten, weshalb dieser Zugangsweg nicht weiter verfolgt wurde.



In einem NMR-Rohr wurde  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{OAc}^{\text{F}}]$  **55** in DMSO- $d_6$  mit Anilin versetzt, wobei mit zunehmender Menge die Eduktsignale teilweise verschwanden und mehrere Signalsätze auftraten. Aufgrund des im starken Überschuss vorliegenden Liganden DMSO- $d_6$  ist nicht davon auszugehen, dass es sich um einen bloßen Austausch des axialen Liganden handelt. Wegen Überlagerungseffekten war jedoch keine eindeutige Signalzuordnung möglich. Deshalb wurde in die Probe für 20 min bei 60 °C Kohlenmonoxid eingeleitet (Gleichung 25), um über das entsprechende Insertionsprodukt, den Carbamoylkomplex **k**  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$ , einen indirekten Hinweis auf einen Anilidokomplex **j** zu erhalten. In der Tat wurden große Mengen an Carbamoylkomplex gebildet, jedoch war keine Zuordnung der verbliebenen Signale möglich.



**Abbildung 2.41:** Darstellung der Bisanilinokomplexe ausgehend vom Cobalt(II)-Komplex ( $\text{X} = \text{SbF}_6^-$ ,  $\text{TFST}^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ).

Weitere Versuche gingen von kationischen Bisanilinokomplexen mit schwach koordinierenden Gegenionen aus. Diese wurden durch Oxidation der entsprechenden Cobalt(II)-Verbindung mit Iod dargestellt (Abbildung 2.41). Durch Ausfällen des Iodids als AgI mit verschiedenen Silbersalzen wurden die schwachen Gegenionen eingeführt. Durch anschließende Zugabe von zwei Äquivalenten Anilin wurden die Bisanilinokomplexe sehr sauber erhalten. Wie in Abbildung 2.42 schematisch dargestellt, sollten diese mit geeigneten Basen unter Bildung eines Amidokomplexes **j** deprotoniert werden können. Diese Reaktion wurde in verschiedenen Versuchen geprüft. Die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben.

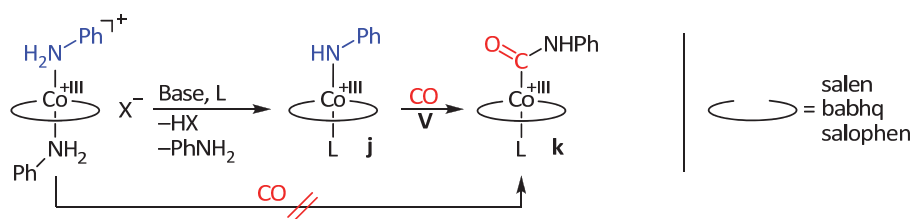


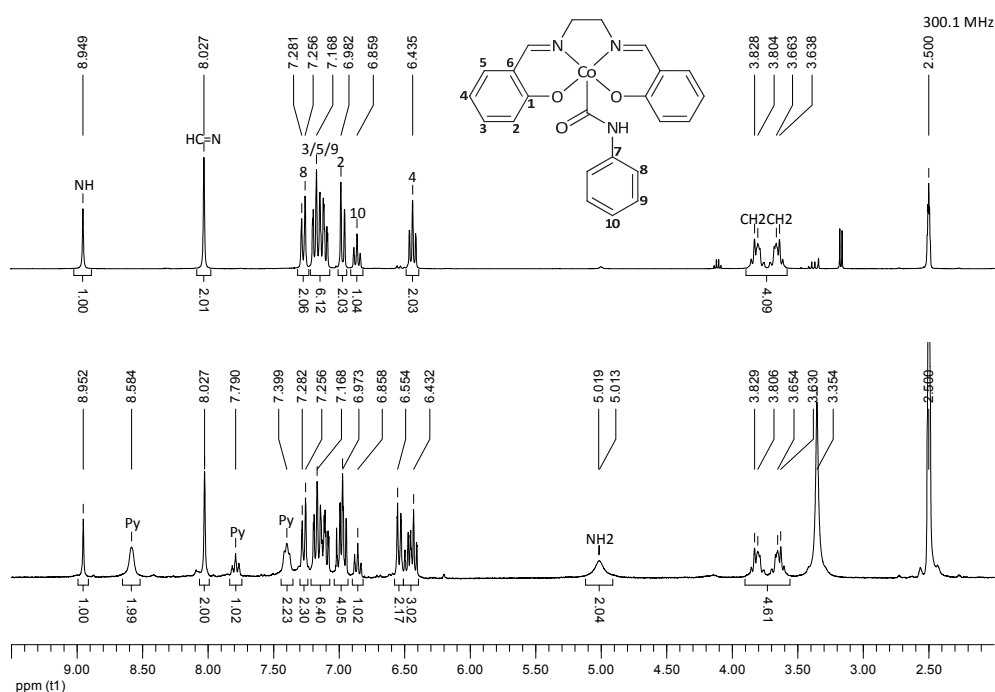
Abbildung 2.42: Versuchte Darstellung eines Anilidokomplexes ausgehend von einem Bisanilinokomplex.

In einem Autoklavenexperiment wurde  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{PhNH}_2)_2]\text{SbF}_6$  **54** in Toluol mit der Base NaHMDS versetzt. Innerhalb weniger Minuten wurden 40 bar CO aufgedrückt und die Mischung bei 60 °C gerührt. Neben  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  sowie einer weiteren, nicht identifizierten diamagnetischen Verbindung konnte eine deutliche Menge an Carbamoylkomplex **k** NMR-spektroskopisch wie auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Dagegen fand in einem Kontrollexperiment ohne die Zugabe einer Base keine CO-Insertion statt (Abbildung 2.42). Das Edukt wurde wieder vollständig zurückerhalten. Das Kontrollexperiment zeigt, dass es nur in Gegenwart der Base zur Bildung der Carbamoylverbindung **k** kommt, da zunächst der Anilidokomplex **j** gebildet werden muss. Zudem wird auch deutlich, dass unter den hier gezeigten Bedingungen kein Cobalt(III)-Carbonylkomplex gebildet wird, der im Anschluss durch Anilin angegriffen wird, was beispielsweise nach der CO-Aktivierungsroute (vgl. Abbildung 2.12) zu erwarten wäre.

Dieser Reaktionsweg wurde zur gezielten Darstellung und Isolierung der Amidospezies **j** mit  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{PhNH}_2)_2]\text{SbF}_6$  **54** und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})(\text{PhNH}_2)_2]\text{SbF}_6$  **76** in Toluol sowie Tetrahydrofuran mehrmals wiederholt. Aufgrund der Farbumschläge von Rotbraun nach Grün war das Eintreten einer Reaktion offensichtlich. Aber bei keinem der Ansätze gelang ein eindeutiger Nachweis zur Darstellung der Anilidoverbindung **j**. Immer wurden in den NMR-Spektren Produktgemische mit Signalen paramagnetischer Substanzen gefunden, jedoch war in vielen Fällen eine CO-Insertion unter Bildung geringer Mengen Carbamoylverbindung **k** möglich. Weitere aussagekräftige analytische Methoden wie etwa die hochaufgelöste Massenspektrometrie können hier nicht angewendet werden, da zum Beispiel für EI eine Sublimation in die Gasphase notwendig wäre. Aufgrund der Labilität der Cobalt-Stickstoffbindung würde frühzeitig eine Fragmentierung eintreten. Mildere Verfahren wie ESI/APCI scheitern an der Notwendigkeit der Protonierung der nachzuweisenden Spezies. Durch eine entsprechende Protonierung einer Amidoverbindung würde jedoch wieder ein kationischer Anilinokomplex erhalten, welcher mit dem Edukt identisch und damit nicht zu unterscheiden ist.

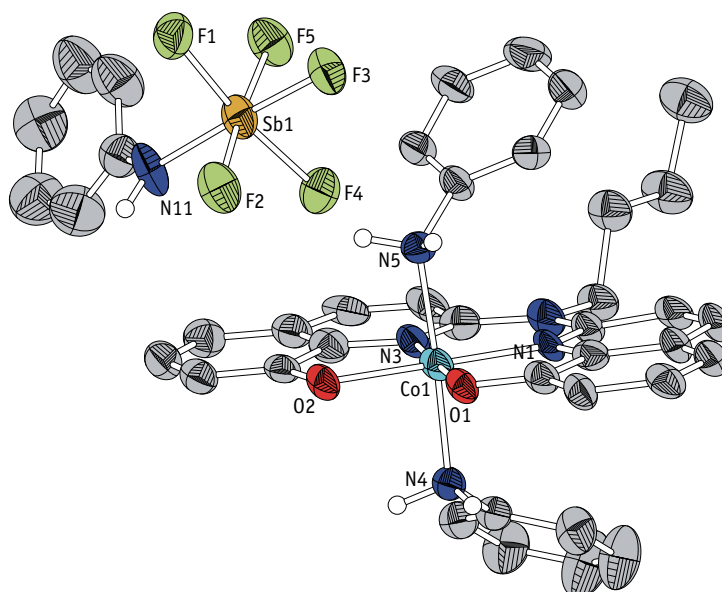
In weiteren Ansätzen wurde Lithiumanilid als korrespondierende Base zum Anilin eingesetzt. Bei –78 °C in Tetrahydrofuran wurde  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{PhNH}_2)_2]\text{SbF}_6$  **54** langsam mit einer THF-Lösung des Anilids versetzt. Auch hier war ein Farbwechsel von Rot zu Grünbraun deutlich zu erkennen. Nach einer Stunde wurde zum Stabilisieren Pyridin als besse-

rer  $\sigma$ -Donorligand zugegeben. Nach Einengen und Trocknen wurden vom Rückstand teils unübersichtliche aber diamagnetische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten, die eine Interpretation zugunsten eines Anilidokomplexes **j** nicht erlaubten. Kein Signal konnte einem Amidproton zugeordnet werden. Möglicherweise ist das NMR-Signal jedoch aufgrund der Nähe zum Cobaltzentrum stark verbreitert und wird deshalb nicht als scharfes Singulett wahrgenommen. Wird jedoch in die NMR-Proben Kohlenmonoxid eingeleitet, kann eine annähernd vollständige CO-Insertion zum Carbamoylkomplex **k** gemäß Schritt **V** beobachtet werden. Abbildung 2.43 zeigt beispielhaft das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer solchen Probe (unten) im direkten Vergleich zum Spektrum der sauberen Referenzprobe  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **49** (oben). Neben der Carbamoylspezies ist ein Äquivalent Pyridin (Py) sowie ein Äquivalent Anilin ( $\text{NH}_2$ ) nachweisbar. Das Spektrum belegt das Ablaufen einer CO-Insertionsreaktion, wenngleich kein Amidokomplex **j** mit Sicherheit identifiziert werden konnte.



**Abbildung 2.43:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  als Referenz (oben, 300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) für eine Insertionsreaktion (unten, 300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ). Die Signale des freien Pyridins sind mit py, die Aminprotonenresonanz des freien Anilins mit  $\text{NH}_2$  gekennzeichnet.

Da in den oben geschilderten Versuchen zwar ein Nachweis der CO-Insertion gelang, aber keine Identifizierung sowie Charakterisierung einer zuvor gebildeten Anilidospezies **j** möglich war, wurde eine Kristallzüchtung versucht. Dazu wurden die Reaktionen wiederholt, jedoch nicht eingengt, sondern mit Diethylether überschichtet. Aus einem Ansatz von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})(\text{PhNH}_2)_2]\text{SbF}_6$  **76** mit Lithiumanilid ohne die nachträgliche Zugabe von Pyridin konnten bei Raumtemperatur rote Einkristalle erhalten werden.



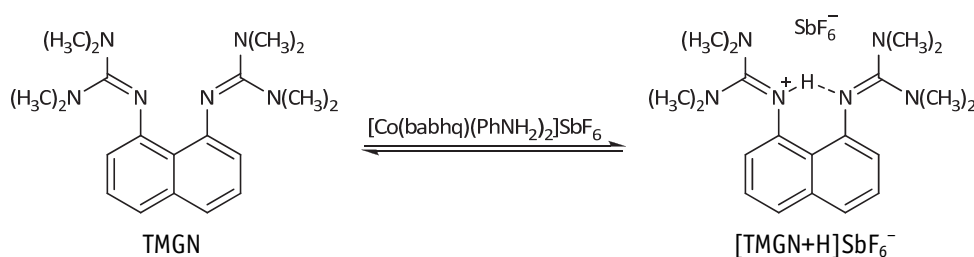
**Abbildung 2.44:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{babhq})(\text{PhNH}_2)_2][\text{Sb}(\text{NHPh})\text{F}_5]$ .

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Eduktkationen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})(\text{PhNH}_2)_2]^+$  mit einem  $\text{SbF}_6^-$ -Gegenion sowie einem Anilidokomplex des Antimons  $[\text{Sb}(\text{NHPh})\text{F}_5]^-$  als zweites Gegenion (Abbildung 2.44). Hierfür muss bei Raumtemperatur eine Substitution eines  $\text{SbF}_6^-$ -Fluorids stattgefunden haben. Möglicherweise wurde hierbei der Anilidrest von einem sehr reaktiven Cobaltkomplex übertragen. Abbildung 2.44 zeigt einen wichtigen Ausschnitt aus der erhaltenen Kristallstruktur. Die etwas verzerrte oktaedrische Koordination des Cobaltzentrums weist bis auf die Bindungslängen zu den Anilin-Neutralliganden keine Besonderheiten in den Atomabständen und Bindungswinkeln auf. Der Abstand  $\text{Co1-N4/N5}$  ist mit etwa  $2.000 \text{ \AA}$  deutlich kürzer als die vergleichbare Koordination bei  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}(\text{PhNH}_2)]$  mit  $2.136(2) \text{ \AA}$  für  $\text{Co1-N4}$  (siehe Abbildung 2.66). Mit  $1.967(8) \text{ \AA}$  ist die Bindung des Amids am Antimon ( $\text{Sb1-N11}$ ) nur minimal kürzer. Das gezeigte Antimon ist annähernd ideal oktaedrisch umgeben. Aufgrund des anionischen Anilidoliganden wird das Metallzentrum  $\text{Sb1}$  um  $0.128(1) \text{ \AA}$  aus der Haftatomebene, die von  $\text{F1}$ ,  $\text{F2}$ ,  $\text{F4}$  und  $\text{F5}$  aufgespannt wird, herausgezogen. Dadurch ist die Bindung  $\text{Sb1-F3}$  geringfügig verlängert. Die Anilinprotonen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Ligandsauerstoffatomen weiterer Komplexmoleküle sowie zu Tetrahydrofuranen aus. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst.

**Tabelle 2.9:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zur Struktur in Abbildung 2.44.

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Co1–O1	1.894(6)	O1–Co1–N1	87.5(3)
Co1–O2	1.909(6)	O1–Co1–O2	92.3(3)
Co1–N1	1.890(7)	O2–Co1–N3	88.5(3)
Co1–N3	1.871(8)	N1–Co1–N3	91.6(3)
Co1–N4	1.998(7)	O1–Co1–N4	87.0(3)
Co1–N5	2.002(7)	N4–Co1–N5	173.8(3)
Sb1–N11	1.967(8)	N11–Sb1–F3	176.5(4)
Sb1–F1	1.884(5)	F1–Sb1–F2	90.7(3)
Sb1–F2	1.901(6)	F1–Sb1–F5	89.6(3)
Sb1–F3	1.920(6)	F1–Sb1–F3	86.3(3)
Sb1–F4	1.893(5)	F3–Sb1–F4	84.7(3)
Sb1–F5	1.903(6)	F2–Sb1–F4	89.2(3)

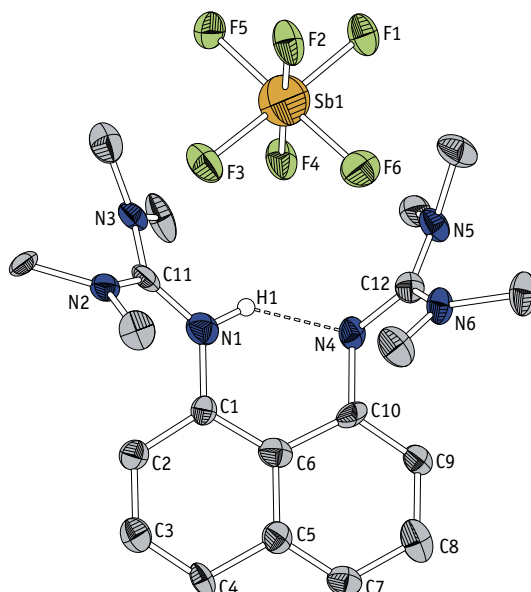
Eigentlich sollte das nichtkoordinierende Gegenion  $\text{SbF}_6^-$  an der gewünschten Deprotonierungsreaktion unbeteiligt sein. Die Fluoridsubstitution, die hier aufgetreten ist, könnte eine Folge der Lagerung über viele Tage bei Raumtemperatur sein. Dennoch wurden für weitere Darstellungsversuche alternative schwach koordinierende Gegenionen verwendet. Die Umsetzung (Abbildung 2.42) mit Lithiumanilid als Base wurde mit den Verbindungen  $[\text{Co}(\text{salen})]\text{TFSI}$  **57** und  $[\text{Co}(\text{salen})\text{OTf}]$  **56** unter Zugabe von zwei Äquivalenten Anilin wiederholt. In beiden Fällen wurden sehr unübersichtliche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten, die auf unselektive Reaktionen schließen lassen. Trotzdem wurde auch hier CO-Gas eingeleitet und auf eine Carbamoylbildung geprüft. Lediglich für das Edukt  $[\text{Co}(\text{salen})]\text{TFSI}$  gelang ein massenspektrometrischer Nachweis für die Entstehung von wenig Carbamoylverbindung **k**. Für  $[\text{Co}(\text{salen})\text{OTf}]$  **56** gab es keinen Hinweis für eine erfolgreiche Reaktion.

**Abbildung 2.45:** Protonenschwamm TMGN als Base bei der Umsetzung mit  $[\text{Co}(\text{babhq})(\text{PhNH}_2)_2]\text{SbF}_6$ .

Ein weiterer Versuch bestand darin einen Protonenschwamm als Base einzusetzen. Hierfür wurde das in der Arbeitsgruppe entwickelte 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin (TMGN; Abbildung 2.45) eingesetzt.<sup>[231]</sup> Der Schwamm weist einen  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  von 25.1 (in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ermittelt) auf und ist damit ähnlich basisch wie Diazabicycloundecen (DBU), da die

positive Ladung aufgrund der Resonanzstrukturen der Guanidineinheiten stabilisiert wird. Bei Raumtemperatur wurde eine Suspension von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})(\text{PhNH}_2)_2]\text{SbF}_6$  **76** in Tetrahydrofuran mit einer TMGN-THF-Lösung versetzt. Da zunächst keine optische Änderung zu beobachten war, wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein braungrüner Bodensatz der abgetrennt und getrocknet wurde, während die überstehende Lösung filtriert und mit Hexan überschichtet wurde (siehe unten). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes zeigte vor allem die Edukte, nur ein sehr kleines Signal für das protonierte TMGN und keinen Hinweis auf eine Anilidoverbindung **j**. In diese Mischung wurde anschließend für 15 min bei 50 °C Kohlenmonoxid eingeleitet. Es bildete sich erneut eine deutliche Menge Carbamoylverbindung **k**. Zusätzlich trat im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 14.2 ppm das breite Singulett für  $[\text{TMGN}+\text{H}]^+$  auf. Das Integralverhältnis zwischen den Signalen für das Carbamoyl-NH und das TMGN-NH betrug dabei 1.0:0.7, und nicht wie zu erwarten wäre 1.0:1.0. Insgesamt stützen aber die bei dieser Reaktion gemachten Beobachtungen die Vermutung, dass es sich bei den Schritten **III** bzw. **IV** im Katalysezyklus um Gleichgewichtsschritte handelt, wobei der Anilidokomplex **j** nur in einer sehr geringen Konzentration auftreten dürfte. Durch die irreversible, schnelle CO-Insertion in die Co-N-Bindung unter Bildung der stabilen Carbamoylspezies **k** wird das Gleichgewicht verschoben bzw. neu gebildete Anilidospezies **j** aus diesem entfernt. Dadurch dürfte während der Katalyse nur eine sehr geringe stationäre Konzentration an Anilidoverbindung **j** vorliegen. Bei den versuchten Darstellungen liegt dieses Gleichgewicht vermutlich ebenso auf der Seite der Edukte und wird erst in den NMR-Experimenten durch das Einleiten von CO-Gas verschoben.

Wie oben erwähnt wurde die verbliebene Reaktionslösung vom Feststoff abgetrennt und mit Hexan überschichtet. Aus diesem Ansatz konnten gelbe prismatische Einkristalle erhalten und röntgenographisch untersucht werden. Die Strukturlösung offenbarte, dass der protonierte Protonenschwamm auskristallisierte und nicht etwa ein Anilidokomplex **j** (Abbildung 2.46). Das Gegenion stellt das Hexafluoroantimonat aus einem kationischen Bis-anilinokomplex dar, welcher folgerichtig zu einem neutralen Amidkomplex **j** deprotoniert sein sollte, jedoch nicht auskristallisierte. Wie die literaturbekannte<sup>[231]</sup> Verbindung  $[\text{TMGN}+\text{H}]\text{PF}_6$  kristallisiert auch das erhaltene  $[\text{TMGN}+\text{H}]\text{SbF}_6$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Proton H1 konnte aufgrund der Güte des Datensatzes nicht lokalisiert werden, während RAAB *et al.*<sup>[231]</sup> dieses an einem der beiden Stickstoffe finden und eine unsymmetrische H-Brücke nachweisen konnten. Nach Analyse der hier vorliegenden Bindungslängen und Vergleich mit den Literaturdaten wurde das Proton am passenden Stickstoffatom für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.



**Abbildung 2.46:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [TMGN+H]SbF<sub>6</sub>.

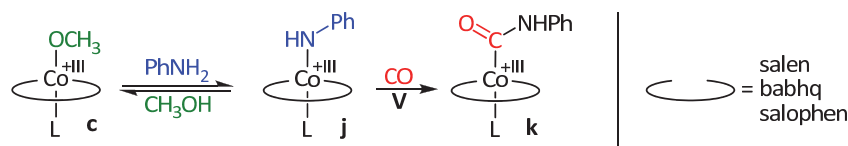
In Tabelle 2.10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu [TMGN+H]PF<sub>6</sub> und dem nicht protonierten Schwamm aufgeführt. Die Gegenüberstellung zeigt, dass die Protonierung eine Verlängerung der Bindungen N1–C11 und N4–C12 zur Folge hat. Der Doppelbindungscharakter nimmt deutlich ab. Gleichzeitig nehmen die restlichen Abstände der Guanidiniumfunktionen C–NMe<sub>2</sub> im Mittel leicht ab. Ebenso ist eine leichte Verkürzung des Abstandes N1–N4 festzustellen.

**Tabelle 2.10:** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) für [TMGN+H]SbF<sub>6</sub>.

Bindung	[TMGN+H]SbF <sub>6</sub>	[TMGN+H]PF <sub>6</sub> <sup>[231]</sup>	TMGN <sup>[231]</sup>
C1–N1	1.39(2)	1.409(6)	1.401(3)
C10–N4	1.41(2)	1.414(6)	1.396(3)
C11–N1	1.33(2)	1.351(6)	1.281(3)
C12–N4	1.36(2)	1.326(6)	1.283(3)
∅(C–NMe <sub>2</sub> )	1.36±0.05	1.342±0.020	1.384±0.001
N1–N4	2.62(2)	2.593(5)	2.717(3)
C1–C10	2.55(2)	2.553(7)	2.519(3)
C1–C6–C5–C7	179(1)	178.7(4)	173.7(2)
C10–C6–C5–C4	179(1)	178.9(4)	172.3(2)
N1–C1–C5–C6	179(1)	177.4(1)	161.6(2)
N4–C10–C5–C6	171(1)	171.0(4)	161.2(2)

Das Naphthalingerüst wird durch die Protonierung des Schwammes deutlich planarisiert, wie an den Torsionswinkeln nahe 180° für C1–C6–C5–C7 sowie C10–C6–C5–C4 gezeigt werden kann. Zusätzlich sprechen auch die ermittelten Torsionswinkel N1–C1–C5–C6 und

N4–C10–C5–C6 für eine Abflachung von N1–C1 und N4–C10. Der Protonenschwamm mutet gewiehartig an, wobei das Gegenion  $\text{SbF}_6^-$  darüber zu schweben scheint. Zwischen den Fluoratomen und den Protonen der Methylgruppen herrschen schwache Wechselwirkungen, wodurch es zudem zu einer Art Vernetzung mit den Nachbarmolekülen kommt. Es werden H–F-Bindungsabstände zwischen 2.4 bis 2.8 Å gemessen.

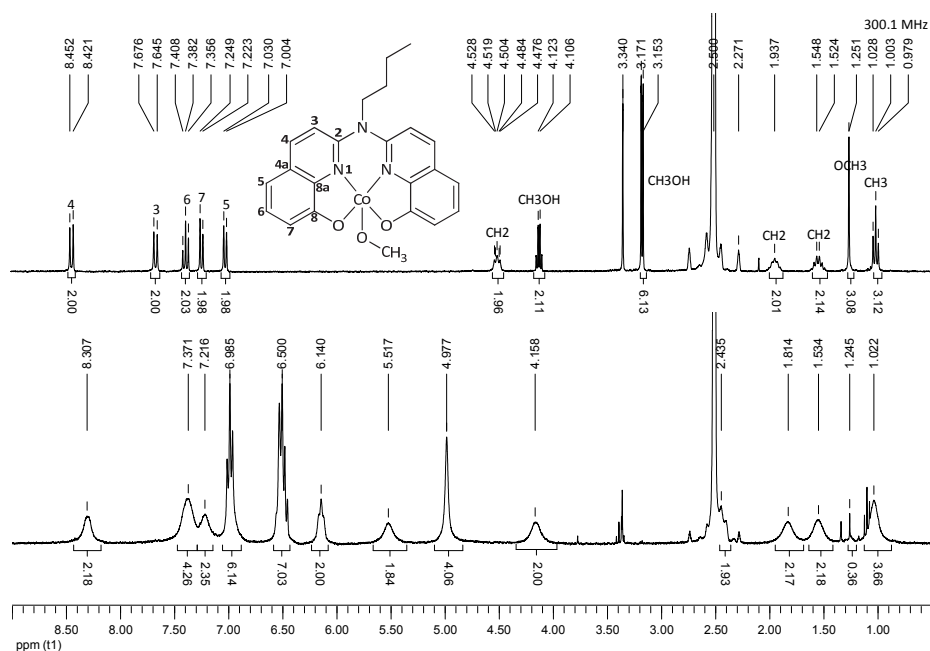


**Abbildung 2.47:** Versuchte Darstellung eines Anilidokomplexes ausgehend von einem Methoxykomplex.

Nachdem es gelungen war, mit den Methoxykomplexen **c** die Gegenstücke der entsprechenden Anilidokomplexe **j** in der Methanolaktivierung sauber darzustellen, wurde in mehreren Experimenten die Reaktivität dieser gegenüber Anilin untersucht. Wie in Abbildung 2.47 schematisch dargestellt sollten der Anilidokomplex **j** mit der Methoxyspezies **c** im Gleichgewicht stehen. Diese Reaktion stellt zudem eine Möglichkeit dar, wie die Methanolaktivierungsrouten mit dem Reaktionszyklus der Anilinaktivierung unter anderem verknüpft sein könnte. Die beiden postulierten Zyklen sollten also im Allgemeinen nicht streng voneinander isoliert betrachtet werden.

Erste Versuche im NMR-Maßstab wurden mit  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  **73** in  $\text{DMSO}-d_6$  durchgeführt. Nach Zugabe von etwa stöchiometrischen Mengen an Anilin konnte bei der anschließenden NMR-spektroskopischen Untersuchung kein Ligandaustausch festgestellt werden. Es lagen hauptsächlich der Methoxykomplex **c** sowie freies Anilin vor. Zusätzlich traten ungewöhnliche Signale vor allem im Bereich von etwa 5 bis 6 ppm auf, die teils verbreitert waren und keine Aufspaltung zeigten. Eine Zuordnung gelang nicht, auch weil keinerlei Kopplungen in 2D-NMR-Spektren auftraten. Eine Erhöhung der Anilinmenge brachte keine NMR-spektroskopisch messbare Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung eines etwaigen Anilidokomplexes **j**. Sollte es also wie in Abbildung 2.47 schematisiert um eine Gleichgewichtsreaktion handeln, dürfte diese fast vollständig auf der Seite des Methoxykomplexes **c** liegen, was durch theoretische Rechnungen bestätigt wird (vgl. Abschnitt 2.2.3). Dies lässt daran zweifeln, dass als Hauptreaktionsweg ein Übergang aus der Methanol- in die Anilinaktivierungsrouten tatsächlich stattfindet. Damit ist nicht impliziert, dass das Gleichgewicht zwischen einem Hydroxo- und Anilidokomplex ähnlich ungünstig liegt. Gerade die Entropieänderung sollte bei freiwerdendem Wasser bzw. Methanol unterschiedlich sein.



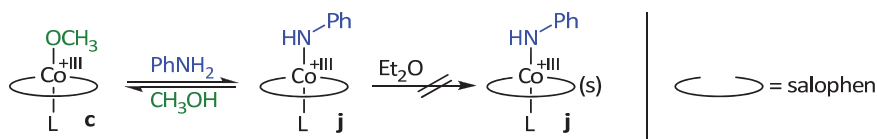


**Abbildung 2.48:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  (oben; 300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) im Vergleich zum Spektrum der Substanz, die aus der Reaktion von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  mit Anilin erhalten werden konnte (unten; 300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ).

Um das Gleichgewicht weiter in Richtung Amidokomplex **j** zu drängen, wurde eine definierte Menge  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  **73** in 250-fachen Überschuss absoluten Anilin gelöst und über Nacht gerührt. Danach wurde die dunkle Lösung mit verhältnismäßig viel Diethylether versetzt, um vorhanden Komplex auszufällen. Der bräunliche Niederschlag wurde abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Der erhaltene orange-braune Feststoff war unlöslich in Tetrahydrofuran und nur teilweise löslich in Dimethylsulfoxid. Aufgrund der thermischen Labilität der vermeintlichen Amidoverbindung wurde auf ein Erhitzen zum besseren Lösen verzichtet. Es wurde ein Spektrum mit schlechter Signalqualität aber signifikantem Unterschied zum eingesetzten Methoxykomplex **c** erhalten. Es handelt sich um eine diamagnetische Verbindung sowie zwei Äquivalente Anilin. Abbildung 2.48 zeigt das Spektrum (unten) im direkten Vergleich zum Edukt. Zur Prüfung, ob die erhaltene Verbindung zu einer CO-Insertionsreaktion in der Lage ist, wurde für 10 min bei 50 °C Kohlenmonoxid eingeleitet (Prüfung auf Schritt **V**, Abbildung 2.47). Es wurde jedoch ein unübersichtliches NMR-Spektrum erhalten. Die Signalverbreiterung dürfte auf eine paramagnetische Verbindung zurückzuführen sein, weshalb davon auszugehen ist, dass bei der versuchten Insertionsreaktion eine Reduktion zu Cobalt(II)-Verbindungen stattfand. Der Ansatz wurde wiederholt und anstatt den Komplex auszufällen wurde die Lösung vorsichtig mit Diethylether überschichtet und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach zwei Wochen konnten Kristalle beobachtet werden, die jedoch für eine röntgenographische Strukturbestimmung zu klein und zu stark verzwilligt waren.

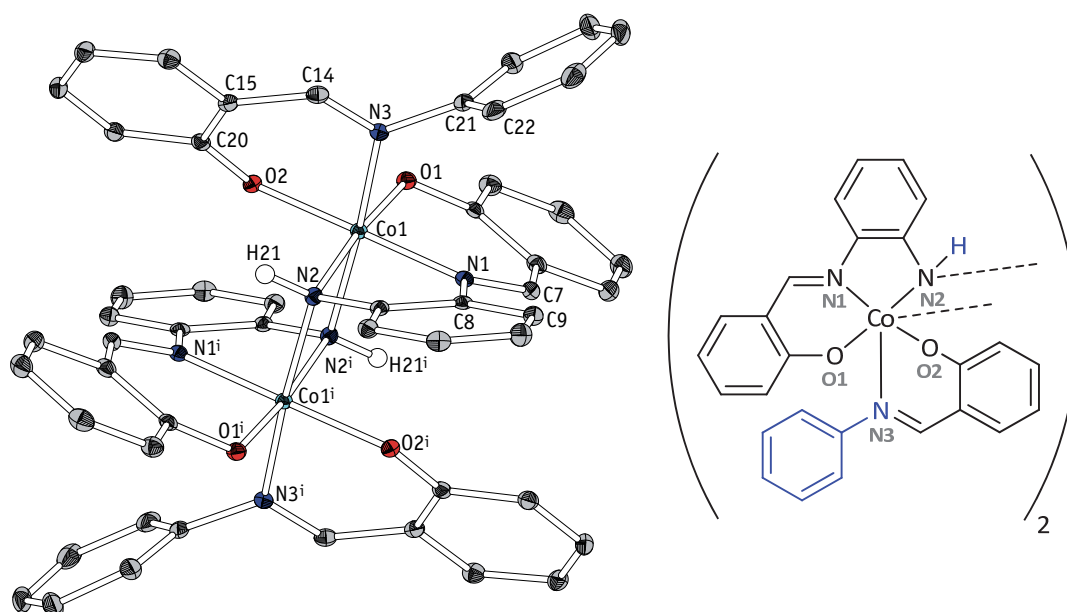
In zwei Mikro-Autoklavenreaktionen wurde jeweils eine definierte Menge an Methoxykomplex  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3]$  **65** bzw.  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  **73** in deuteriertem Dimethyl-

sulfoxid gelöst und mit fünf Äquivalenten Anilin versetzt. Nach fünf minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 45 bar Kohlenmonoxid aufgepresst und über Nacht bei 60 °C gerührt. Erstaunlicherweise wurden in beiden Fällen hauptsächlich paramagnetische Verbindungen erhalten, wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen zeigten. Mittels HR-ESI/MS konnten lediglich Spuren der CO-Insertionsprodukte Methoxycarbonyl- **d** bzw. Carbamoylkomplex **k** nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis bedeutet im Wesentlichen eine Reduktion der Cobalt(III)-Verbindungen zu den stabilen Cobalt(II)-Komplexen. Wie in Abschnitt 2.1.2 anschaulich gezeigt werden konnte, findet dagegen unter vergleichbaren Bedingungen in Abwesenheit von Anilin eine CO-Insertion zum entsprechenden Methoxycarbonylkomplex **d** ohne weiteres statt. Die gemachten Beobachtungen stützen erneut die These, dass ausgehend vom Methoxyintermediat **c** ein Einstieg in den Zyklus der Anilinaktivierung aus der Methanolaktivierungsrouten heraus nicht stattfindet.



**Abbildung 2.49:** Versuchte Darstellung eines Anilidokomplexes ausgehend von einem Methoxykomplex und Überschuss Anilin mit anschließender Kristallisation, um Nebenreaktionen oder einen Zerfall zu verhindern.

In einem weiteren Kristallisationsansatz wurde  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3]$  **65** in Anilin gelöst (Abbildung 2.49). Durch Eindiffundieren von Diethylether bei Raumtemperatur konnten Einkristalle in Form von schwarzen Plättchen erhalten werden. Erneut offenbarte die Strukturlösung jedoch nicht den gewünschten Anilidokomplex  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{NHPh}]$ . Stattdessen wurde ein Cobaltkomplex erhalten der überraschenderweise nicht Salophen als Liganden, sondern einen zweizähligen *N*-Phenylsalicylimin-Liganden sowie einen dreizähligen *N*-(*o*-Amino)-phenylsalicylimin-Liganden (Abbildung 2.50) aufweist.



**Abbildung 2.50:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur sowie zugehörige Strukturformel eines aminolysierten [Co(salophen)].

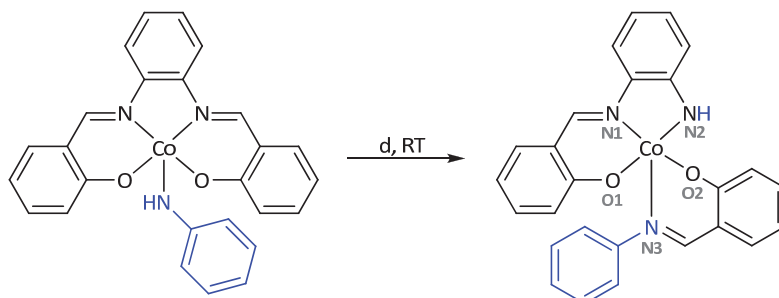
Durch Dimerisierung über N2 wird eine koordinative Absättigung erreicht (inversions-symmetrisch). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Cobalt(III)-Zentrum ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Der dreizählige Ligand besetzt mit O1, N1 und N2 drei, der zweizählige mit O2 eine der vier äquatorialen Koordinationsstellen. Die axialen Positionen werden durch das Imin-N3 sowie N2<sup>i</sup> belegt, was zwei kantenverknüpfte Oktaeder zur Folge hat. Die Bindungsabstände zwischen Co1 und den Haftatomen liegen allesamt zwischen 1.892(1) und 1.990(2) Å und können im Detail Tabelle 2.11 entnommen werden. Auch die entsprechenden Bindungswinkel sind ohne Auffälligkeiten. H21 am amidischen N2 wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert.

**Tabelle 2.11:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel zur Struktur in Abbildung 2.50.

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Co1–O1	1.917(1)	O1–Co1–O2	87.9(1)
Co1–O2	1.892(1)	O1–Co1–N1	93.5(1)
Co1–N1	1.895(2)	O1–Co1–N2	172.4(1)
Co1–N2	1.934(2)	O1–Co1–N3	95.5(1)
Co1–N3	1.971(2)	O2–Co1–N2	95.0(1)
Co1–N2'	1.990(2)	N3–Co1–N2'	173.4(1)

Wegen der Koordination zum zweiten Cobaltzentrum wird N2 um 0.237(2) Å aus der Ebene, die von N1, O1, O2 und Co1 aufgespannt wird, herausgezogen. Dies kann auch an einem verkleinerten Winkel von 82.2(1)° für N2–Co1–N2' abgelesen werden. Sowohl der zwei- als auch der dreizählige Ligand liegt nicht planar vor, was durch die entsprechen-

den Torsionswinkel veranschaulicht werden kann. Beispielsweise weisen die Atomketten C14–N3–C21–C22 und O2–C20–C15–C14 einen Winkel von  $61.4(3)^\circ$  bzw.  $10.9(3)^\circ$  auf. Der zweite Wert zeigt, dass auch die Iminfunktion C14–N3 ( $1.299(3) \text{ \AA}$ ) nicht coplanar zum Aromaten steht. Im dreizähnigen Liganden ist z. B. mit  $20.3(3)^\circ$  für C7–N1–C8–C9 eine Verdrillung um C8–N1 festzustellen. Ebenso liegt kein Aromat in der gedachten Ebene von Co1, O1, O2, N1 und N2. Zusätzlich befindet sich in der Elementarzelle ein Lösungsmittelmolekül Anilin, welches jedoch keine direkte Wechselwirkung zum Komplex aufweist und deshalb in Abbildung 2.50 nicht gezeigt wird.



**Abbildung 2.51:** Schema zu Abbildung 2.50 zur Verdeutlichung des Ursprungs des zwei- und dreizähnigen Liganden.

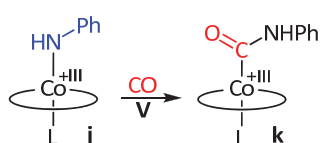
Da weder der zwei- noch der dreizählige Ligand ursprünglich in der Kristallisationsansatzlösung vorhanden waren, müssen diese im Verlauf der Standzeit entstanden sein. Wie oben beschrieben wurde lediglich der Methoxykomplex  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3]$  **65** in Anilin gelöst, mit dem Ziel einen Anilidokomplex langsam auszukristallisieren. Abbildung 2.51 zeigt schematisch einen möglichen Ursprung der beiden Liganden. Nach Bildung einer Anilidospezies reagiert diese Verbindung intramolekular und spaltet dabei die Iminbindung zu N2, unter Ausbildung des stabileren Imins zu N3. Dadurch wird zum einen die Spannung des unflexiblen Salophenrückgrats aufgelöst und zum zweiten wird aus dem reaktiven anionischen Anilido-N3 ein Neutralligand. Der dreizählige Chelatligand wird dadurch zum neuen Amidoliganden. Durch die Koordination über O1 und N1 wird die Co1–N2-Bindung gegenüber einer Homo- bzw. Heterolyse deutlich stabilisiert, was im Vergleich zum ehemaligen monodentaten Anilidorest durch den Chelateffekt einen Energiegewinn darstellt. Durch die Dimerisierung wird zudem die negative Ladung auf zwei Cobaltzentren verteilt.

Die Struktur verdeutlicht nicht nur die Reaktivität eines Anilidokomplexes **j** sondern weist zudem auch auf einen Schwachpunkt der SCHIFF-Basenkomplexe, nämlich der Iminfunktionalität, hin. Gerade im Hinblick auf die Langzeitstabilität sollten deshalb die in der Arbeitsgruppe und der dieser Dissertation synthetisierten hydrolysestabilen Cobaltkomplexe mit Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden, sowie die von OREJÓN *et al.* dargestellten Katalysatoren  $[\text{Co}(\text{bpphen})]$  und  $[\text{Co}(\text{bpbipy})]$  (vgl. Seite 27 ff.) den SCHIFF-Basenkomplexen überlegen sein.<sup>[154]</sup>

## Zusammenfassung

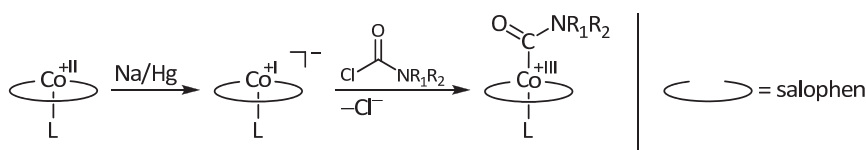
In keinem der geschilderten Experimente gelang eine selektive Darstellung und eindeutiger Nachweis eines Anilidokomplexintermediates **j**. Aufgrund der gemachten Beobachtungen scheint jedoch die Existenz dieser Verbindung als kurzlebiges, sehr reaktives Intermediat möglich. So konnte gezeigt werden, dass nur in Gegenwart einer Base eine CO-Insertion in die Co-N-Bindung eines Bisanilinokomplexes stattfindet. Mehrere Kristallstrukturen lassen zudem den Schluss zu, dass zwischenzeitlich ein sehr reaktiver Anilidokomplex **j** vorhanden gewesen sein könnte. Die enorme Reaktivität zeigt sich beispielsweise in einem nukleophilen Amid-F-Austausch an einem  $\text{SbF}_6^-$ -Fragment sowie der Degradierung des Ligandgerüsts an der hydrolyseempfindlichen Iminbindung. In der Katalyse stellt diese Reaktivität insofern kein Problem bezüglich Nebenreaktionen dar, da der Anilidokomplex durch die sehr schnelle und selektive CO-Insertion sofort weiter umgesetzt wird. Ergänzend kann ausgeschlossen werden, dass die Katalyse über die Bildung eines Methoxykomplexes **c** und anschließende Reaktion zum Anilidokomplex **j** verläuft. Dies scheiterte in mehreren gezielten Experimenten.

### 2.2.3. CO-Insertion zum Carbamoylintermediat



Im vorhergehenden Kapitel wurde mit der Carbamoylspezies **k** bereits ein weiteres wichtiges Intermediat angesprochen. Dieser wurde in mehreren Versuchen durch Einleiten von Kohlenmonoxid in verschiedene Gemische

erhalten und lieferte dadurch indirekt einen Hinweis auf die Existenz eines Anilidointermediats **j**. Gemäß des postulierten Zyklus der Anilinaktivierung (Abbildung 2.11) findet in Schritt **V** eine CO-Insertion in die Cobalt-Stickstoff-Bindung der Amidoverbindung **j** statt, wobei als Produkt der Carbamoylkomplex **k** gebildet wird. Diese Reaktion entspricht Schritt **III** in der Methanolaktivierungsrouten (Abbildung 2.10) und konnte im Wesentlichen in den vorangegangenen Kapiteln nachvollzogen werden. Auch die Carbamoylspezies **k** wurde bereits von einigen Forschergruppen<sup>[146-147, 151, 205]</sup> als Intermediat der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin postuliert, jedoch wurde eine solche Zwischenstufe von keinem der Autoren aus der Reaktionslösung isoliert oder vollständig charakterisiert.



**Abbildung 2.52:** Literaturbekannte Darstellung der aliphatischen Carbamoylverbindungen des  $[\text{Co}(\text{salophen})]$ .<sup>[232-233]</sup>

Aromatische Carbamoylverbindungen salenartiger Cobaltkomplexe sind nicht bekannt. Allerdings stellten PATTENDEN *et al.*<sup>[232-237]</sup> bereits in den Neunzigern diverse aliphatische Carbamoylkomplexe des [Co(salophen)] dar und erschlossen über diese eine neuartige Syntheseroute zur Darstellung von  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactamen (vergleiche Abschnitt 3.4). Die Autoren synthetisierten die Carbamoylverbindungen durch Umsetzung des Supernukleophils Na[Co<sup>I</sup>(salophen)] mit einem geeigneten Carbamoylchlorid als Elektrophil (Abbildung 2.12). Das Nukleophil wurde durch Reduktion von [Co<sup>II</sup>(salophen)] mit 1 %igem Natriumamalgam erhalten.

### Eigene Ergebnisse

Über den von PATTENDEN *et al.*<sup>[232-237]</sup> beschriebenen Darstellungsweg (Abbildung 2.12) wurde versucht, einen aromatischen Carbamoylkomplex **k** des [Co(salen)] für die nähere Untersuchung des Katalysemechanismus zu synthetisieren. Für die Reduktion wurde ein Äquivalent metallisches Natrium anstatt Überschuss einer Quecksilberlegierung verwendet. Um dennoch für eine ausreichend schnelle Reaktion zu sorgen, wurde diese im Ultraschallbad durchgeführt. Als Elektrophil wurde zunächst das käufliche *N*-Methyl-*N*-phenylcarbamoylchlorid eingesetzt, um den Darstellungsweg zu optimieren. Das bezüglich der mechanistischen Studien interessantere *N*-Phenylcarbamoylchlorid kann aus der Reaktion von Phenylisocyanat mit Chlorwasserstoff hergestellt werden (Abbildung 2.42). Aufgrund der Instabilität dieser Verbindung sollte sie jedoch sofort eingesetzt werden.<sup>[238-239]</sup>

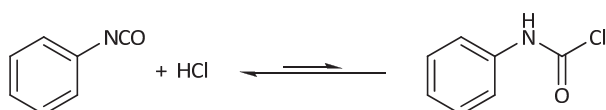
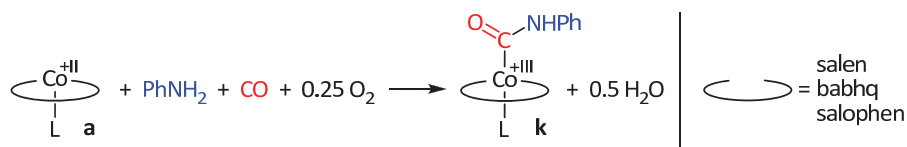


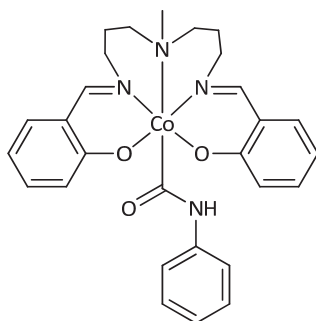
Abbildung 2.53: Synthese von *N*-Phenylcarbamoylchlorid.

Aus der Umsetzung der tiefgrünen Lösung von Na[Co<sup>I</sup>(salen)] in THF mit dem *N*-Methyl-*N*-phenylcarbamoylchlorid konnte der Carbamoylkomplex [Co(salen)C(O)N(CH<sub>3</sub>)Ph] **50** als brauner Feststoff isoliert werden. Dies wurde durch die NMR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigt. Jedoch zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, dass der abgetrennte Feststoff auch große Mengen an paramagnetischen [Co<sup>II</sup>(salen)] enthält, was sich mit den Literatursubstanzen von maximal 50% deckt. Zur Reinisolierung wählten die Autoren deshalb eine säulenchromatographische Aufreinigung, die sie aufgrund der vermuteten Lichtempfindlichkeit der Verbindungen im Dunkeln durchgeführt haben. Wegen des unverhältnismäßigen Aufwandes und der gemachten positiven Erfahrungen bei der Synthese der Methoxycarbonylkomplexe **d** (Abschnitt 2.1.2), wurden Versuche unternommen, die gewünschten Carbamoylintermediate **k** direkt aus den Co(II)-Verbindungen und Anilin in Gegenwart von Sauerstoff und Kohlenmonoxid darzustellen (Abbildung 2.54).



**Abbildung 2.54:** Synthese der Carbamoylkomplexe **k** unter katalyseähnlichen Bedingungen.

Dazu wurde im Autoklaven der jeweilige Katalysator vorgelegt, mit Anilin als Reagenz und Lösungsmittel versetzt und mit 5–10 bar Sauerstoff sowie 35–40 bar Kohlenmonoxid beschickt. Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und vier bis zwölf Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen und Ablassen des Überdrucks wurde der meist intensiv rote Carbamoylkomplex **k** mit Diethylether ausgefällt, abgetrennt, gewaschen und getrocknet. In der Regel wurden Ausbeuten über 70% erhalten, wobei eine Optimierung durch Abtrennung von nachgefälltem Komplex zusätzlich möglich wäre.



**Abbildung 2.55:** Auch der Cobaltkomplex [Co(salpyln)] mit einem pentadentaten Liganden konnte in die Carbamoylverbindung überführt werden.

Für eine bessere Durchmischung der Reaktionslösung kann mit den meisten Lösungsmitteln, auch mit Methanol (siehe Seite 90), verdünnt werden. Im Vergleich zur oben beschriebenen literaturbekannten Syntheseroute ist es gelungen, die Carbamoylverbindungen [Co(salen)C(O)NHPh] **49**, [Co(babhq)C(O)NHPh] **72** und [Co(salophen)C(O)NHPh] **67** unter katalyseähnlichen Bedingungen atomökonomisch darzustellen. Selbiges war auch mit dem Cobaltkomplex des fünfzähligen dianionischen Liganden Salpyln zu [Co(salpyln)C(O)NHPh] **78** (Abbildung 2.55) möglich. Auf die Reduktion zum Supernukleophil sowie die Synthese des Carbamoylchlorids kann somit verzichtet werden. Bei einer optimalen Reaktion fällt als einziges Nebenprodukt Wasser an. Zudem ist keine große Aufreinigung wie etwa eine säulenchromatographische Reinigung von Nöten.

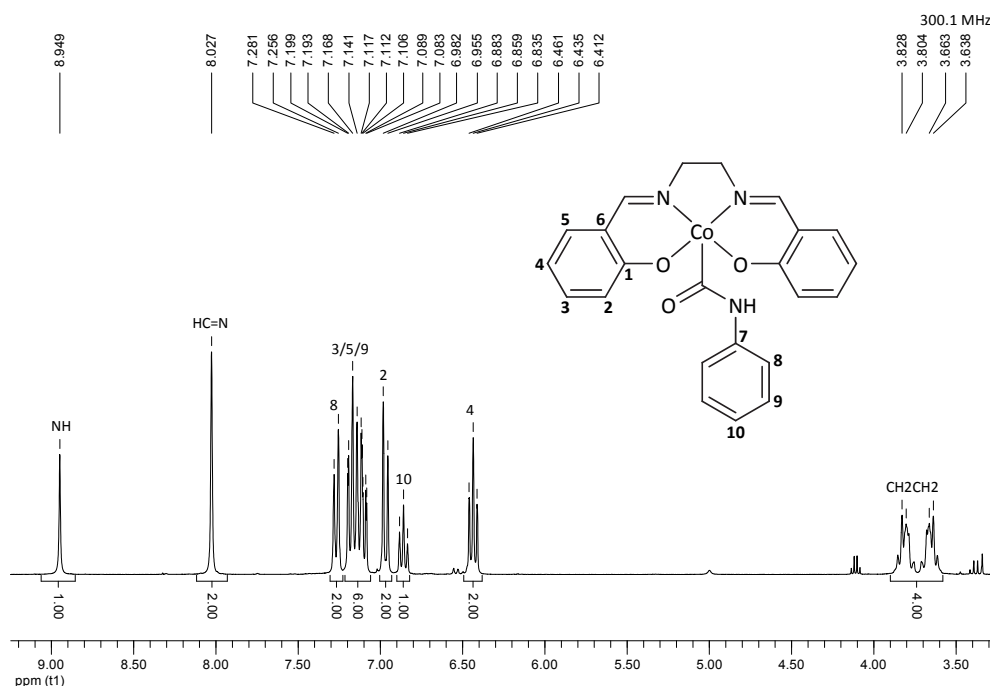


Abbildung 2.56:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Abbildung 2.56 zeigt exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$ , welches in Dimethylsulfoxid- $d_6$  aufgenommen wurde. Das Singulett für das Carbamoyl-NH ist bei 8.95 ppm zu finden. Im Vergleich zum freien Liganden  $\text{H}_2(\text{salen})$  sind Signale der Protonen am C4 sowie der Azomethinprotonen etwas hochfeldverschoben. Auffällig ist, dass die Protonen der Ethenbrücke ein ausgeprägtes Kopplungsmuster aufweisen, wohingegen beim freien Liganden und diversen Cobalt(III)-Komplexen nur ein Singulett zu detektieren ist. Tabelle 2.12 zeigt die gefunden Signale für das Carbamoyl-NH sowie das Carbonyl-C im Vergleich. Im Falle des Bis(hydroxychinolin)-Liganden ist dieses für das Carbamoyl-NH deutlich tieffeldverschoben.

Tabelle 2.12: Ausgewählte NMR-Signale für die Carbamoylkomplexe.

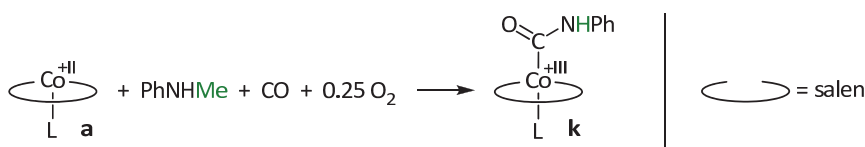
Verbindung	$^1\text{H}$ -Signal NH in ppm	$^{13}\text{C}$ -Signal C=O in ppm
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$	8.95	178.4
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$	8.99	177.0–177.5 <sup>1</sup>
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$	9.47	176.0–177.0 <sup>1</sup>
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salpryln})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$	7.91	182.5

Die NMR-Spektren für  $[\text{Co}(\text{salpryln})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  wurden in  $\text{CDCl}_3$ , alle anderen in  $\text{DMSO}-d_6$  aufgenommen. 1: über das HMBC-Kreuzsignal ermittelt

Interessanterweise gelingt dieser Darstellungsweg im Autoklaven nicht ohne weiteres mit *N*-Methylanilin. Bei der analogen Umsetzung wurde nach einer Reaktionsdauer von 24 h  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **49** und nicht der erwartete *N*-methylierte Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}]$  **50** isoliert (Abbildung 2.57). Mittels einer GC/MS-Unter-



suchung des eingesetzten Lösungsmittels wurde ausgeschlossen, dass versehentlich mit Anilin verunreinigtes *N*-Methylanilin eingesetzt wurde. Der Cobaltkomplex scheint in der Lage zu sein *N*-Methylanilin zu dealkylieren. Diese Beobachtung ist insofern sehr wertvoll, da *N*-Methylanilin als Nebenprodukt in der oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol auftritt. Die Bildung des Nebenprodukts stellt also keine Sackgasse dar, sondern dieses kann im Verlauf der Katalyse wieder in die richtige Richtung umgesetzt werden. Vor allem bei verlängerten Reaktionszeiten nach Verbrauch des eigentlichen Substrats dürfte dies von Relevanz sein. Tatsächlich kann im Verlauf der Katalyse bei Reaktionszeiten länger als drei Stunden ein geringer Anstieg der Selektivität beobachtet werden, obwohl bereits nach 1.5 Stunden das Anilin zu 100% verbraucht ist.<sup>[18]</sup> Insgesamt sind die Selektivitätssteigerungen allerdings eher gering und liegen innerhalb der Messfehlerbandbreite.



**Abbildung 2.57:** Bei langen Reaktionszeiten kann eine Dealkylierungsreaktion auftreten.

Wird die Reaktionszeit zur Darstellung des Carbamoylkomplexes um einige Stunden verkürzt, liegen der *N*-methylierte Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}]$  **50** und  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **49** nebeneinander vor. Auch hieraus können wieder zwei Schlüsse gezogen werden. Erstens konnte durch dieses Experiment gezeigt werden, dass auch ausgehend von sekundären aromatischen Aminen eine Darstellung der Carbamoylkomplexe über diesen Weg möglich ist. Zweitens dürften die Dealkylierungsschritte genau an diesem Intermediat stattfinden und nicht etwa davor, da ansonsten auch bei längeren Reaktionszeiten *N*-methylierter Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}]$  **50** zu finden wäre. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass solche *N*-Dealkylierungsreaktionen bereits 1985 von BENEDINI *et al.* beobachtet wurden.<sup>[240]</sup> Die Autoren untersuchten ursprünglich die  $[\text{Co}(\text{salen})]$ -katalysierte Oxidation von aromatischen Aminen mit Sauerstoff. Dabei stellten die Autoren fest, dass *N*-<sup>n</sup>Butyl-4-phenylanilin bzw. *N*-<sup>n</sup>Butyl-4-fluoranilin mit  $[\text{Co}(\text{salen})]$  in Gegenwart von Sauerstoff dealkyliert werden. Bereits nach acht Stunden in siedendem Methanol wurden Umsätze zwischen 55 und 69% erhalten. BENEDINI *et al.* vermuten einen komplexen radikalischen Dealkylierungsweg über einen schrittweisen Zerfall eines Aminylradikals.<sup>[240]</sup>

### Weitere Darstellungswege

In einem weiteren Autoklavenexperiment konnte gezeigt werden, dass auch ausgehend von einem Cobalt(III)halogenidkomplex eine Darstellung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **49**

teilweise möglich ist. Zu diesem Zweck wurde  $[\text{Co}(\text{salen})\text{I}]$  **52** unter Ausschluss von Sauerstoff vorgelegt und mit einem Äquivalent Anilin sowie Tetrahydrofuran als Lösungsmittel versetzt. Unter 10 bar CO-Druck wurde diese Mischung bei 60 °C für 24 h gerührt und anschließend mit Diethylether versetzt. Es fiel ein Gemisch aus Edukt  $[\text{Co}(\text{salen})\text{I}]$  **52** und Carbamoylverbindung  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **49** aus, welche in einem Verhältnis von etwa 1.0:1.7 vorlagen. Bei dieser Reaktion dürfte Anilin in ausreichendem Maße als Base fungieren und so im Gleichgewicht eine geringe Menge Anilidokomplex bilden (Gleichung 26). Durch CO-Insertion in die Cobalt-Stickstoff-Bindung wird der Anilidokomplex unter Bildung des stabilen Carbamoylkompleses kontinuierlich dem Gleichgewicht entzogen (Gleichung 27). Dies funktioniert nur solange bis kein überschüssiges Anilin mehr für den Deprotonierungsschritt zur Verfügung steht. Da bei dem durchgeführten Experiment nur etwa ein Äquivalent Anilin hinzugefügt wurde, wurde eine große Menge Eduktkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{I}]$  zurückerhalten. Vermutlich wurde etwas mehr als die geplanten und schwer dosierbaren 41 µL Anilin zugegeben, weshalb auch etwas mehr Carbamoylverbindung als erwartet entstanden ist.



Des Weiteren wird an dieser Stelle nochmals auf zwei weitere erfolgreiche Darstellungen nahe dem vermuteten Mechanismus der Anilinaktivierung hingewiesen. So führten die Umsetzungen von mehreren  $\mu$ -Peroxoverbindungen in Gegenwart von Anilin und Kohlenmonoxid zu den gewünschten Carbamoylkomplesen (siehe Kapitel 2.2.1). Dies bestätigt den möglichen Verlauf der Katalyse über einen Peroxokomplex **b** zum Carbamoylintermediat **k**. Zum anderen gelang die CO-Insertion in die Co-N-Bindung einer Bis-anilino-verbindung in Gegenwart einer Base, während in Abwesenheit einer solchen keine Reaktion eintrat. Die Vermutung liegt nahe, dass intermediär eine Amidospezies **j** generiert wird, die in einem darauffolgenden Schritt die Insertionsreaktion zum Carbamoylkomplex **k** eingeht (siehe Abschnitt 2.2.2). Dagegen war eine Darstellung ausgehend vom Methoxykomplex **c** eher von geringem Erfolg, was zeigt, dass der eingeschlagene Weg – Methanol- oder Anilinaktivierung – für den weiteren Verlauf entscheidend ist.

### Konkurrenzreaktion – Methanol- oder Anilinaktivierung?

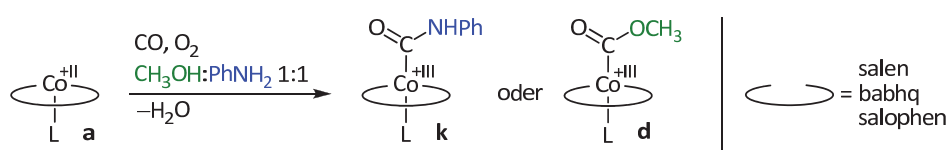
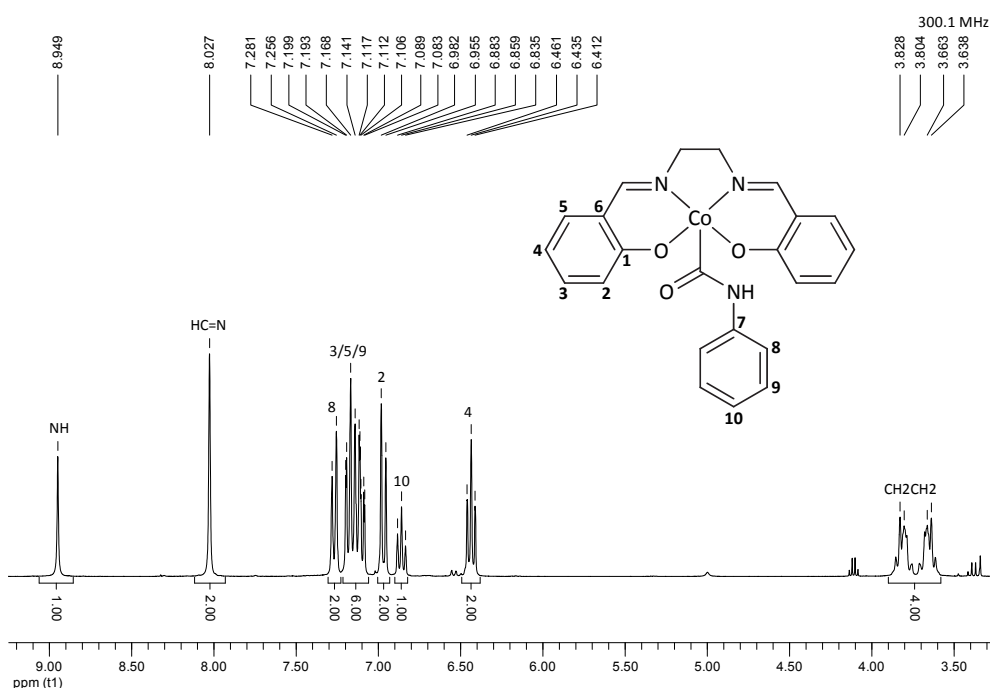


Abbildung 2.58: Konkurrenzexperiment für die Substrate Methanol und Anilin.

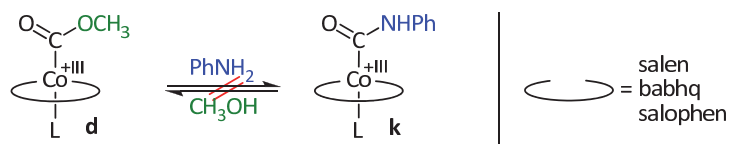
Die erfolgreiche Synthese der Carbamoylkomplexe **k** und Methoxycarbonylverbindungen **d** unter katalysenahen Bedingungen lässt die Frage aufkommen, welches der beiden Intermediate bevorzugt gebildet wird. Dies lässt sich sehr leicht in einem Konkurrenzexperiment zwischen Methanol- und Anilinaktivierung klären (Abbildung 2.58). Dazu wurde der Startkomplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  **a** in einem 1:1-Gemisch von Anilin und Methanol vorgelegt, mit den Reaktivgasen ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ) versetzt und bei 60 °C über Nacht gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurden aller Komplexanteile mit Diethylether quantitativ ausgefällt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten Niederschlags zeigte, dass ausschließlich Carbamoylkomplex **k** und keine Methoxycarbonylverbindung **d** entstanden war.



**Abbildung 2.59:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$ , isoliert bei der Konkurrenzreaktion zwischen Methanol und Anilin (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Abbildung 2.59 zeigt das gemessene  $^1\text{H}$ -Spektrum des isolierten Niederschlags. Die Signale können zweifelsfrei der Carbamoylverbindung  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **49** zugeordnet werden. Das charakteristische Signale für das Methoxycarbonyl- $\text{CH}_3$  von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **48** wäre bei 3.48 ppm zu suchen. In diesem Bereich ist lediglich vernachlässigbares Signal mit einem relativen Integral bezüglich dem Carbamoylkomplex von 0.01 zu detektieren. Gleiche Ergebnisse wurden für die Katalysatoren  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$  **40** und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{babhq})]$  **42** erhalten, was die bevorzugte Bildung des Carbamoylintermediats **k** gegenüber dem Methoxycarbonylkomplex **d** bestätigt. In Abschnitt 2.2.2 konnte zudem gezeigt werden, dass auf dem Weg zur Carbamoylspezies **k** der Methanolaktivierung zum Methoxyintermediat **c** gefolgt von einer Ligandaustausch-

reaktion zum Anilidokomplex **j** eine eher untergeordnete Rolle zuzuordnen ist. Eine letzte Möglichkeit, die zu betrachten ist, um das primäre Durchlaufen der Methanolaktivierung auszuschließen, ist die Umesterung eines Methoxycarbonylkompleses **d** zum Carbamoylintermediat **k** (Abbildung 2.60), wie dies ANGELICI für  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  beschreibt.<sup>[241]</sup> Die inverse Reaktion konnten zum Beispiel BAO *et al.* für den monokationischen Cobalt-Carbamoylkomplex  $[\text{CpCo}(\text{dppe})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]^+$  beobachten konnten.<sup>[208]</sup> Mit Methanol wurde der Methoxycarbonylkomplex  $[\text{CpCo}(\text{dppe})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]^+$  sowie Anilin erhalten.

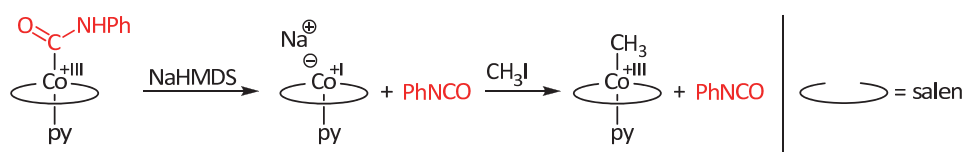


**Abbildung 2.60:** Kein Gleichgewicht zwischen Methoxycarbonyl- und Carbamoylkomplex nachweisbar.

Um diesen Reaktionsweg zu überprüfen wurde  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$ -Dimer in Anilin gelöst und für 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abbruch wurde der Methoxycarbonylkomplex mit Anilin als axialen Neutralliganden quantitativ zurückerhalten werden. Da RAGAINI *et al.*<sup>[105]</sup> eine ähnliche Umesterungsreaktion mit einem Palladium-bis(methoxycarbonyl)-komplex nur in Gegenwart von Kohlenmonoxid beobachten konnten, wurde die beschriebene Reaktion mit  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **48** sowie  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  **74** im Autoklaven im Mikromaßstab wiederholt. Dazu wurden die Komplexe unter Schutzgasatmosphäre in DMSO-*d*<sub>6</sub> vorgelegt und mit fünf Äquivalenten Anilin versetzt. Sauerstoffausschluss war notwendig, damit Cobalt(II)-Komplexe, die aus dem Zerfall eines Intermediats hervorgehen, nicht wieder zu einer Cobalt(III)-Verbindung oxidiert werden können. Die Mischungen wurden anschließend unter 45 bar CO-Druck bei 60 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionslösungen wurden ohne weitere Aufreinigung NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass alle in Lösung vorliegenden Substanzen in den Analysemethoden detektiert wurden und nicht zuvor in etwaigen Aufreinigungsschritten abgetrennt werden. In beiden Fällen wurden die eingesetzten Eduktkomplexe vollständig zurückerhalten.

Somit dürften die ersten Schritte der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol über die Schritte **I–V** der Anilinaktivierungsroute (Abbildung 2.11) zu Carbamoylkomplex **k** verlaufen. Die Route der Methanolaktivierung spielt dagegen eine untergeordnete Rolle. Die Methanolaktivierung scheint der Zugang zu Nebenprodukten wie Dimethylcarbonat und *N*-Methylanilin zu sein, wie in Abschnitt 2.1.3 gezeigt werden konnte.

## Reaktivität der Carbamoylkomplexe



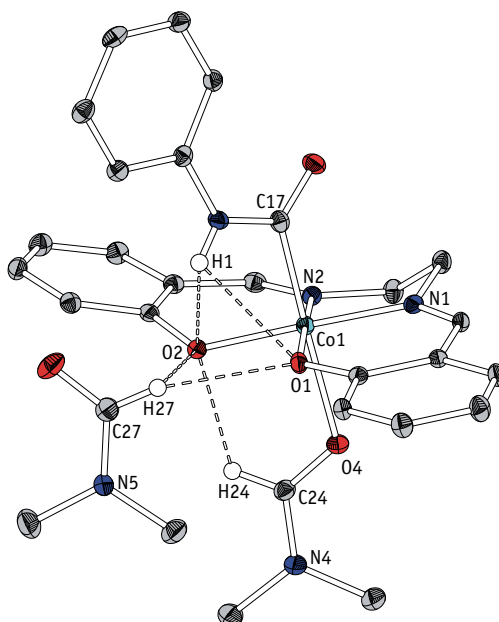
**Abbildung 2.61:** Schema der Deprotonierung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$  mit NaHMDS.

Wie in Abbildung 2.61 schematisch gezeigt, wurde die Reaktivität der Carbamoylverbindung gegenüber einer Stickstoffbase wie Natriumhexamethyldisilazid (NaHMDS) geprüft. Zu erwarten wäre eine Deprotonierung des Carbamoylprotons, gefolgt von einer Eliminierung von Phenylisocyanat. Tatsächlich trat beim Versetzen einer Suspension von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$  in Tetrahydrofuran mit NaHMDS ein sofortiger Farbumschlag von Rot nach Dunkelgrün ein. Die charakteristische, intensiv dunkelgrüne Färbung sowie die ausgeprägte Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit lässt auf die Bildung des anionischen Komplexes  $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})(\text{py})]$  schließen. Die GC/MS-Untersuchung der Lösung zeigte bei der fraglichen Retentionszeit für Phenylisocyanat nur ein sehr schwaches Signal, welches sich jedoch über die zusätzliche Information des MS-Fragmentierungsmusters Phenylisocyanat zuordnen lässt. Wesentlich größer war dagegen das Signal für Anilin. Dieses Ergebnis deutet indirekt auf einen Reaktionserfolg hin, da das detektierte Anilin höchst wahrscheinlich aus dem Zerfall der Phenylcarbaminsäure resultiert. Diese entstand vermutlich bei der Probenahme und dem Abfüllen in das GC-Vial, da dieser Vorgang nicht unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurde. Die instabile Carbaminsäure zerfällt in Anilin und Kohlendioxid. Gleichzeitig zeigt dieses Ergebnis, dass das detektierte Isocyanat (bzw. das daraus resultierende Anilin) nicht aus dem thermisch induzierten Zerfall des Carbamoylkomplexes im Injektor des Gaschromatographen stammt, da dort keine Hydrolyse zur Carbaminsäure eintreten kann. In einem NMR-Experiment wurde noch versucht das Cobaltanion mit Methyljodid selektiv zum Methylkomplex abzufangen. Mit Zugabe des Reagenzes trat sofort ein Farbumschlag ins Rote ein. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war jedoch aufgrund des Gemisches aus Cobaltkomplex, protonierten HMDS, Pyridin sowie Phenylisocyanat sehr unübersichtlich, weshalb keine eindeutige Zuordnung möglich war. Doch der charakteristische Farbumschlag deutet eine erfolgreiche Reaktion zum Methylkomplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{CH}_3]$  an.

Weitere wichtige Umsetzungen zur Untersuchung der Reaktivität der Carbamoylkomplexe gegenüber Methanol und Anilin werden in Abschnitt 2.2.4 ausführlich diskutiert.

## Strukturbestimmungen

Von einigen der synthetisierten Carbamoylkomplexe **k** konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Die Strukturen werden im Folgenden detailliert beschrieben.



**Abbildung 2.62:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}$ .

Aus Dimethylformamid konnten bei 4 °C Einkristalle von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}$  in Form von roten Plättchen erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pc2_1n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. In Abbildung 2.62 ist die asymmetrische Einheit abgebildet. Das Pyridinaddukt der Carbamoylspezies konnte zudem bei Raumtemperatur durch Eindiffundieren von Diethylether in Methanol erhalten werden.  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{py})]$  kristallisiert ebenfalls in einer orthorhombischen Raumgruppe ( $P2_12_12_1$ ) mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Abbildung 2.63 zeigt die asymmetrische Einheit dieser Struktur. Auch bei diesen beiden Cobalt(III)-Komplexen sind die Metallzentren oktaedrisch umgeben. Die äquatorialen Koordinationsstellen werden erwartungsgemäß durch den Salenliganden via N1, N2, O1 und O2 besetzt, wobei die Bindungsabstände und -winkel ohne Auffälligkeiten sind. In den axialen Positionen sind jeweils die Carbamoylgruppen über das Carbonylkohlenstoffatom gebunden. In *trans*-Stellung dazu koordiniert bei der ersten Struktur Dimethylformamid und bei der zweiten Pyridin. Die Ausrichtung des Carbamoylliganden ist in beiden Strukturen durch Wechselwirkungen der NHs mit den Salen-Sauerstoffatomen zu erklären. Diese Wasserstoffbrückenbindungen weisen Bindungsabstände von H1–O1 2.42(2) Å und H1–O2 2.25(2) Å sowie für das Pyridinaddukt H4B–O1 2.55(3) Å und H4B–O2 2.16(3) Å auf. In beiden Strukturen treten eine leichte Abwink-

lung der phenolischen Einheiten ( $19.0(1)^\circ$  und  $17.2(1)^\circ$ ) und eine Verdrillung der Ethylenbrücke auf. In der ersten Struktur wird zudem ein weiteres dmf je Komplexmolekül eingebaut, welches über mittelstarke H-Brücken zu den Salen-Sauerstoffatomen gebunden ist. Auch kann die Ausrichtung des axialen dmf-Liganden über eine dementsprechende Wechselwirkung von H24 zu O2 erklärt werden. Eine Auswahl an Bindungslängen und -winkel beider Strukturen ist in Tabelle 2.13 aufgeführt.

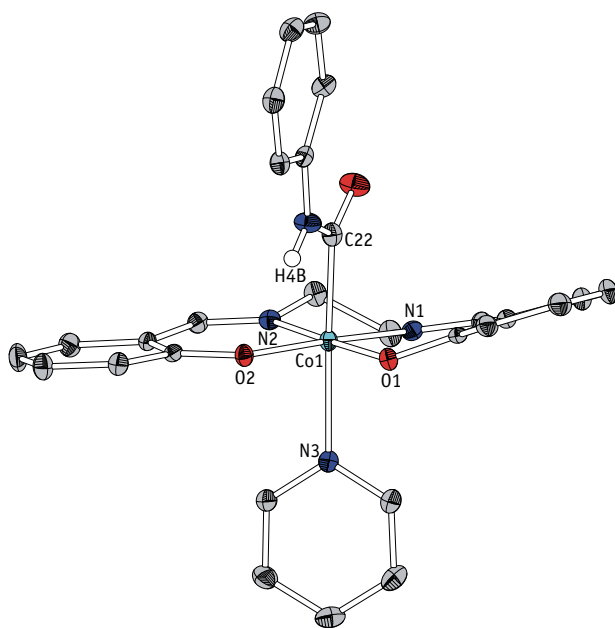


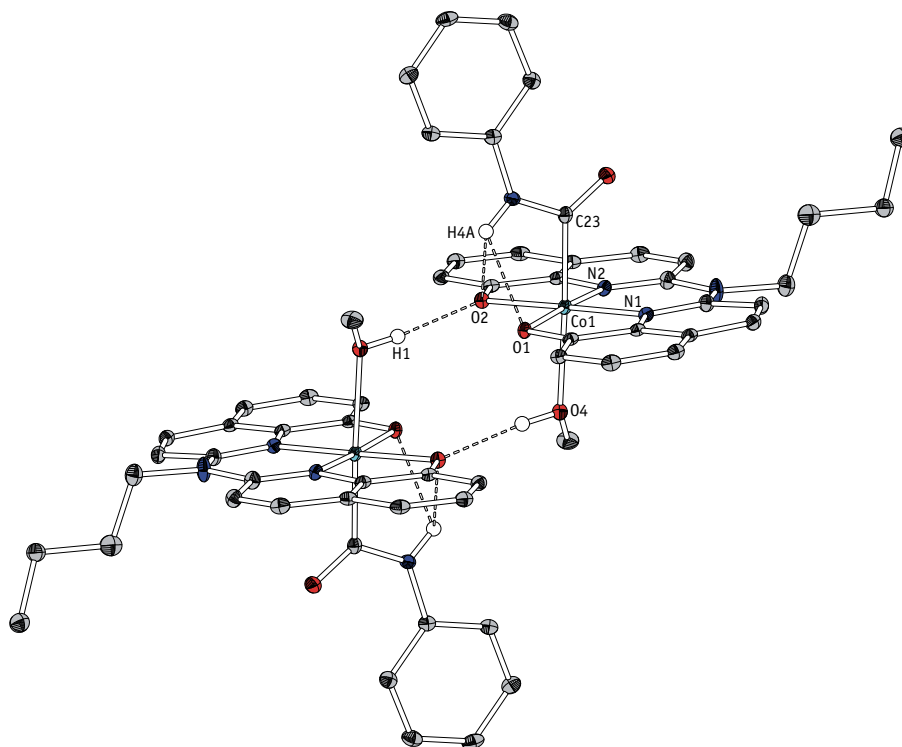
Abbildung 2.63: Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$ .

Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Kristallstrukturen von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}$  und  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$ .

Bindung/Atome	$[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{dmf})]\cdot\text{dmf}$ Länge in Å, Winkel in $^\circ$	$[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$ Länge in Å, Winkel in $^\circ$
Co1–N1	1.887(1)	1.897(2)
Co1–N2	1.882(2)	1.900(2)
Co1–O1	1.889(1)	1.889(2)
Co1–O2	1.896(1)	1.885(2)
Co1–C17/C22 <sup>1</sup>	1.919(2)	1.946(3)
Co1–O4/N3 <sup>1</sup>	2.199(1)	2.181(2)
O1–Co1–N1	94.7(1)	93.4(1)
O1–Co1–O2	85.7(1)	86.6(1)
O2–Co1–N2	93.6(1)	93.8(1)
N1–Co1–N2	85.9(1)	86.2(1)
O1–Co1–C17/C22 <sup>1</sup>	92.1(1)	87.0(1)
O4–Co1–C17		
N3–Co1–C22 <sup>1</sup>	178.6(1)	176.4(1)

1: Für  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$  C22 bzw. N3.

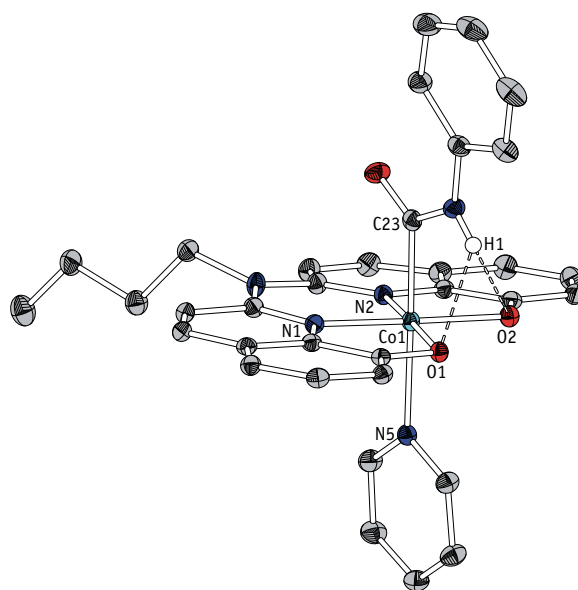
Auch das Carbamoylintermediat von  $[\text{Co}(\text{babhq})]$  konnte erfolgreich kristallisiert werden. Zum einen gelang die Einkristallzüchtung aus Methanol und damit sehr nahe an den Katalysebedingungen. Zum anderen aus Methanol, dem Pyridin als guter  $\sigma$ -Donorligand zugesetzt wurde. Der orangefarbene Komplex  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{CH}_3\text{OH})]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Pyridinaddukt  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{py})]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.



**Abbildung 2.64:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{CH}_3\text{OH})]$ ; Dimerbildung über Wasserstoffbrücken.

Beide Verbindungen zeigen nur leicht verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder um das Cobaltatom. Der  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Ligand besetzt die äquatorialen Positionen, in den axialen sind der jeweilige Carbamoylrest sowie Methanol bzw. Pyridin, jeweils als Neutralligand, zu finden. Die Ausrichtung der  $-\text{C}(\text{O})\text{NHPH}$ -Gruppen ist erneut durch Wechselwirkungen des NH-Protons zu den Ligandsauerstoffatomen zu erklären.  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{CH}_3\text{OH})]$  bildet mittels Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methanolliganden eines Moleküls und den phenolischen Sauerstoffatomen eines weiteren Moleküls Dimere aus, wie in Abbildung 2.64 gezeigt ist. Der H-Brückenabstand  $\text{H1}-\text{O2}'$  beträgt  $1.90(3)$  Å. Die beiden Chinolineinheiten weichen um einen geringen Winkel von lediglich  $2.1(1)^\circ$  von der Planarität ab. Die axiale Ligandachse steht nicht exakt senkrecht auf der äquatorialen Ebene sondern weicht um  $5.8(1)^\circ$  davon ab.





**Abbildung 2.65:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$ .

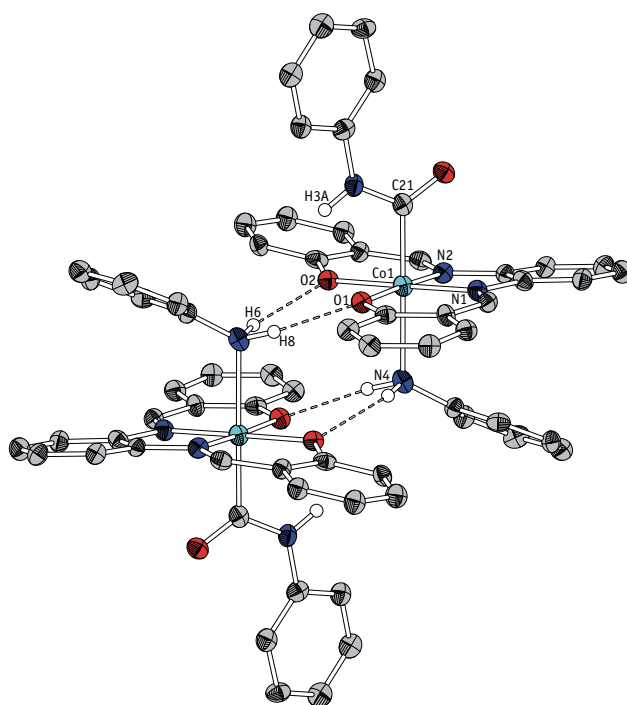
Bei  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$  können dagegen keine intermolekularen Wechselwirkungen festgestellt werden. Auch hier liegen die Chinolineinheiten annähernd in einer Ebene. Die gedachten Ebenen durch die Chinolineinheiten schneiden sich in einem Winkel von  $2.9(1)^\circ$ , wobei die Schnittlinie nicht zentral durch das Molekül verläuft und somit eine leichte Verdrillung andeutet. Die axialen Liganden stehen mit einer geringen Abweichung von  $1.5(1)^\circ$  annähernd senkrecht auf der äquatorialen Ebene, die von Co1, N1, N2, O1 und O2 aufgespannt wird. In Tabelle 2.13 ist eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln der beiden Kristallstrukturen aufgelistet.

**Tabelle 2.14:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Kristallstrukturen von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{CH}_3\text{OH})]$  und  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$ .

Bindung/Atome	$[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{CH}_3\text{OH})]$	$[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$
	Länge in Å, Winkel in $^\circ$	Länge in Å, Winkel in $^\circ$
Co1–N1	1.865(2)	1.868(2)
Co1–N2	1.875(2)	1.868(2)
Co1–O1	1.903(1)	1.908(1)
Co1–O2	1.908(1)	1.903(1)
Co1–C23	1.922(2)	1.930(2)
Co1–O4/N5 <sup>1</sup>	2.166(1)	2.181(2)
O1–Co1–N1	87.7(1)	87.3(1)
O1–Co1–O2	92.4(1)	91.9(1)
O2–Co1–N2	87.3(1)	87.6(1)
N1–Co1–N2	92.5(1)	93.2(1)
O1–Co1–C23	92.6(1)	91.9(1)
O4/N5 <sup>1</sup> –Co1–C23	175.4(1)	179.0(1)

<sup>1</sup>: Für  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPy}(\text{py})]$  N5.

Durch Eindiffundieren von Diethylether in Methanol konnten bei Raumtemperatur Einkristalle von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{PhNH}_2)]$  in Form von roten Nadeln erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Der leicht verdrehte dianionische SCHIFF-Basenligand koordiniert über N1, N2, O1 und O2 in der äquatorialen Ebene. Die beiden gedachten Ebenen durch die phenolischen Einheiten schließen dabei einen Winkel von  $12.1(1)^\circ$  ein.



**Abbildung 2.66:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{PhNH}_2)]$ ; Dimerbildung über Wasserstoffbrücken.

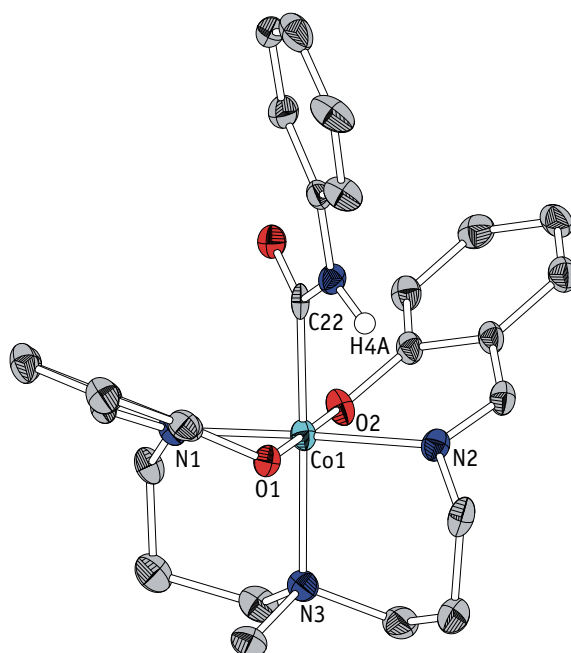
Wie bei den anderen Strukturen ist die Carbamoylseinheit in axialer Position zu finden, wobei die Ausrichtung über H-Brücken zu den Ligandsauerstoffatomen hin erfolgt. Anders als bei den bisherigen Verbindungen kann das eigentliche Katalysesubstrat Anilin als axialer Neutralligand vorgefunden werden. Obwohl im Kristallisationsansatz Methanol im deutlichen Überschuss vorlag fand kein Ligandaustausch statt. Über je zwei H-Brücken wechselwirken die Amine zusätzlich zu O1 und O2 eines Nachbarkomplexmoleküls, wodurch es zu einer Dimerbildung kommt. Dies dürfte erklären, warum eine Suspension dieser Komplexverbindung beim Erhitzen in Methanol zu Diphenylharnstoff abreagiert und nicht wie die stabilere Verbindung  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{PhNH}_2)]$  kurz in Lösung geht und den axialen Ligand Anilin gegen Methanol austauscht. Mit dem vorkoordinierten Anilin befindet sich bereits ein nukleophiler Reaktionspartner in direkter Umgebung zur Carbonylfunktionalität (Schritt **VI** im Katalysezyklus). Der Abstand zwischen dem Anilinstickstoff- und Carbonylkohlenstoffatom beträgt  $4.921(6) \text{ \AA}$ . Zum Erreichen des BÜRGI-DUNITZ-Winkels<sup>[242]</sup> von  $107^\circ$  muss lediglich die Aktivierungsenergie aufgebracht

werden, um die H-Brücken H3A–O1 und H3A–O2 zu lösen und den Carbamoylrest am Cobalt um etwa  $66^\circ$  zu verdrehen. Dies sollte jedoch bei den in der Katalyse vorherrschenden  $165^\circ\text{C}$  kein Problem darstellen, sofern unter diesen Bedingungen überhaupt Dimere vorliegen. Für eine Relevanz der Dimerbildung in der Katalyse muss zudem die Katalysatorkonzentration hoch genug sein. Weitere Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2.15 aufgeführt.

**Tabelle 2.15:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}(\text{PhNH}_2)]$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in $^\circ$
Co1–N1	1.871(2)	O1–Co1–N1	94.8(1)
Co1–N2	1.881(2)	O1–Co1–O2	85.2(1)
Co1–O1	1.894(2)	O2–Co1–N2	94.3(1)
Co1–O2	1.885(2)	N1–Co1–N2	85.7(1)
Co1–N4	2.136(2)	N4–Co1–C22	172.1(2)
Co1–C22	1.917(5)	O1–Co1–C22	87.6(1)

Auch für den schlechteren Katalysator<sup>[18]</sup>  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salpryl})]$  mit einem fünfzähligen dianionischen  $\text{N}_3\text{O}_2$ -Liganden konnte der Carbamoylkomplex auf dem etablierten Weg synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Da alle sechs Koordinationsstellen bereits besetzt sind, ist die Löslichkeit deutlich herabgesetzt. Eine Kristallisation als rote Plättchen gelang dennoch aus Chloroform bei  $4^\circ\text{C}$ . Die Verbindung  $[\text{Co}(\text{salpryl})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle.



**Abbildung 2.67:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salpryl})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$ . Die Fehlordnung wurde aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

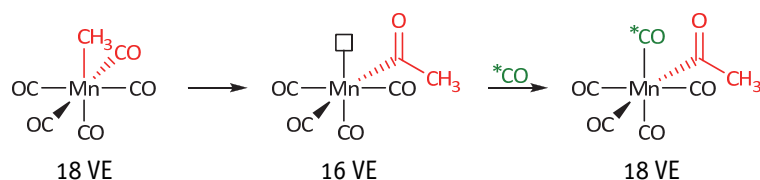
Das Metallzentrum ist oktaedrisch koordiniert, mit den phenolischen Sauerstoffatome und den Iminstickstoffatomen in der äquatorialen sowie der Carbamoyleinheit und dem Stickstoffatom der Dipropylmethylaminbrücke in den axialen Positionen. Anders als bei Salen und Salophen stehen jeweils die Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome *trans* zueinander, was durch die 7-atomige Kette zwischen den Iminstickstoffatomen erzwungen wird. Diese Kette liegt im Kristall fehlgeordnet vor, da sie statistisch zwei verschiedene Orientierungen einnehmen kann (Besetzungsverhältnis 53:47). Wegen der Verdrehung des Liganden schließen die phenolischen Einheiten einen Winkel von 60.6(1)° ein. Die Bindungsabstände der Haftatome zum Cobalt sind dagegen gleichmäßig, ebenso wie die entsprechenden Winkel (siehe Tabelle 2.16). Die sterische Abschirmung der Carbonylfunktion durch die hochgeklappten Aromaten könnte mitverantwortlich für die schwache katalytische Leistung von [Co(salprylN)] sein. Möglicherweise wirken sich höhere Reaktionstemperaturen im Vergleich zu den anderen Komplexen vorteilhaft aus.

**Tabelle 2.16:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Co(salprylN)C(O)NHPH].

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Co1–N1	1.926(1)	O1–Co1–N1	91.0(1)
Co1–N2	1.937(1)	O1–Co1–N2	90.0(1)
Co1–O1	1.920(1)	O2–Co1–N1	89.6(1)
Co1–O2	1.900(1)	O2–Co1–N2	89.5(1)
Co1–C22	1.928(2)	O1–Co1–C22	89.6(1)
Co1–N3	2.179(1)	N3–Co1–C22	178.4(1)

### Theoretische Betrachtung der CO-Insertion

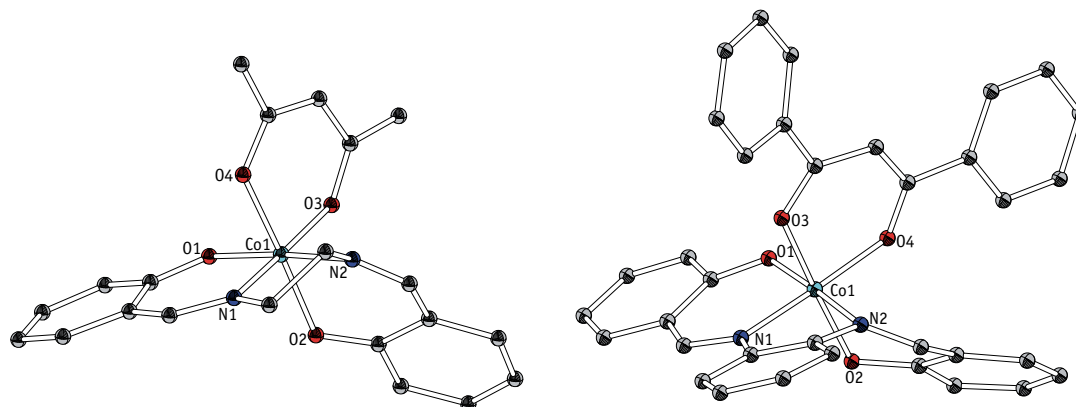
In den vorhergehenden Abschnitten konnte gezeigt werden, dass das Carbamoylintermediat **k** sehr wahrscheinlich durch eine CO-Insertion in die Cobalt-Stickstoff-Bindung eines Anilidokomplexes **j** gebildet wird. Doch wie könnte diese Insertion von Kohlenmonoxid genau ablaufen? Das heutige klassische Bild der 1,1-*migratory insertion* entstand vornehmlich aus den näheren Untersuchungen von CALDERAZZO<sup>[243-245]</sup> am Carbonylkomplex [Mn(CO)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] und basiert auf einer 1,2-Alkylwanderung auf einen bereits in der Koordinationssphäre des Metalls vorhandenen *cis*-ständigen Carbonylliganden. In der Literatur wird diese Art von Insertionsreaktion als 1,1-*migratory insertion* oder auch  $\alpha$ -*migratory insertion* bezeichnet, wobei mit 1,1 symbolisiert werden soll, dass nach der Insertion sowohl das Metall als auch die wandernde Gruppe am selben Atom (hier dem Carbonylkohlenstoff) gebunden sind.<sup>[246-248]</sup> Die von CALDERAZZO *et al.* beobachtete 1,1-*migratory insertion* am Carbonylkomplex [Mn(CO)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] konnte unter anderem durch Isotopenmarkierungsexperimente nachgewiesen werden (Abbildung 2.68).



**Abbildung 2.68:** 1,1-migratory insertion am Manganalkylpentacarbonylkomplex.

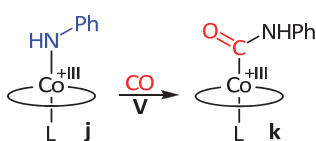
Konkret kann der Ablauf einer 1,1-migratory insertion wie folgt beschrieben werden:<sup>[246-249]</sup> Diese geht von einem meist stabilen und isolierbaren 18 VE-Komplex aus, der bereits mindestens einen Carbonylliganden in der Koordinationssphäre trägt. Tatsächlich tritt keine echte Insertion in eine M-C/O/N-Bindung ein, sondern der Alkyl-, Alkoxy- oder Amidorest wandert auf ein *cis*-ständiges Carbonyl und bindet zu einem Acyl-, Alkoxyacarbonyl- oder Carbamoylkomplex (Abbildung 2.68). Die Folge hieraus ist ein koordinativ ungesättigter und instabiler 16 VE-Komplex. Ein externes Nukleophil (z.B. Lösungsmittel, Kohlenmonoxid, Phosphine, Amine) besetzt die vakante Koordinationsstelle und bildet dadurch erneut einen stabilen 18 VE-Komplex. Die Nukleophilie dieses Liganden hat bei der klassischen 1,1-migratory insertion einen entscheidenden Einfluss auf die Insertionsgeschwindigkeit, wodurch diese beschleunigt oder verlangsamt wird.<sup>[248]</sup> Findet die 1,1-migratory insertion an einem Komplex statt, der keinen CO-Liganden trägt, wird in der Regel zunächst ein zur wandernden Gruppe *cis*-ständiger Ligand durch CO verdrängt und erst an diesem 18 VE-Carbonylkomplex tritt schließlich die Gruppenwanderung ein.

Bei der 1,1-migratory insertion handelt es sich somit um eine intramolekular ablaufende 1,2-Wanderung eines Alkyl-, Alkoxy- oder Amidorestes auf einen bereits in der Koordinationssphäre des Metalls vorhandenen *cis*-ständigen Carbonylliganden. Die dabei freiwerdende Position wird umgehend von einem neuen Liganden besetzt. Dieses Bild ist jedoch auf den ersten Blick nicht mit den hier eingesetzten Cobaltkatalysatoren vereinbar, da diese einen vierzähligen Liganden in der äquatorialen Ebene tragen. Für den anionischen Anilidrest und die Vorkoordination von Kohlenmonoxid stehen nur noch zwei *trans*-ständige Koordinationsstellen zur Verfügung. Erstens kann eine Gruppenwanderung zu einer *trans*-Position ausgeschlossen werden, da diese mindestens zweistufig ablaufen müsste. Zweitens wurde bisher kein Cobalt(III)-Carbonylkomplex von [Co(salen)R] und ähnlichen Komplexen beobachtet (vgl. Carbonylaktivierung Seite 27).



**Abbildung 2.69:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von [Co(salen)(acac)]·H<sub>2</sub>O<sup>[250]</sup> und [Co(salophen)(dbm)]<sup>[251]</sup>.

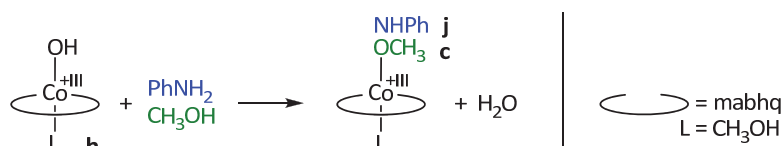
Während für die teils flexiblen Salen- und Salophen-Komplexe eine starke Verdrillung des eigentlich annähernd planaren Ligandsystems vorstellbar und zu beobachten ist, erschließt sich diese Möglichkeit für Komplexe mit Babhq-, Bpphen- oder gar Salpryln-Liganden nicht unbedingt. Abbildung 2.69 zeigt Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von [Co<sup>III</sup>(salen)(acac)]·H<sub>2</sub>O<sup>[250]</sup> und [Co<sup>III</sup>(salophen)(dbm)]<sup>[251]</sup>. In beiden Fällen sind die bidentaten Liganden Acetylacetonat (acac) beziehungsweise Dibenzoylmethanat (dbm) als monoanionische zweizählige Liganden notwendig, damit der Komplex die *cis*- $\beta$ -Konformation<sup>[252]</sup> einnimmt. Bei *cis*- $\beta$ -Konformation wird durch eine starke Verdrillung erreicht, dass eine der beiden phenolischen Gruppen des tetradentaten Liganden axial bindet. Dadurch entstehen zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen, die durch den bidentaten Liganden eingenommen werden. Die *cis*- $\beta$ -Konformation ist vor allem bei asymmetrischen Katalysen mit SCHIFF-Basen-Komplexen wie bei asymmetrischen Epoxidierungen relevant.<sup>[252]</sup>



**Abbildung 2.70:** Schritt V aus dem postulierten Anilinaktivierungsmechanismus.

Um eine bessere Vorstellung einer CO-Insertion in die Co-N-Bindung eines Anilido-komplexes **j** zu einem Carbamoylkomplex **k** zu erhalten (Abbildung 2.70), wurde eine theoretische Betrachtung angestrebt, da ein eindeutiger experimenteller Beweis bisher nicht gelang. Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse basieren auf den ausführlichen theoretischen Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie; Rechenniveau BP89/TZ2P//BP89/def2-SVP inklusive thermischer ( $\Delta H$ ) und entropischer ( $\Delta G$ ) Korrekturen) von Dr. R. TONNER am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Als Ausgangspunkt für diese dienten die ermittelten Strukturdaten von [Co(babhq)R(CH<sub>3</sub>OH)] mit

R= -C(O)NPh, -C(O)OCH<sub>3</sub> und -OCH<sub>3</sub>. Zur Vereinfachung der Rechnungen wurde die "Butylkette des Liganden auf eine Methylgruppe gekürzt, was jedoch keinen negativen Einfluss auf das Ergebnis haben sollte. Es ist bekannt, dass der entsprechende Komplex [Co<sup>II</sup>(mabhq)] die untersuchte oxidative Carbonylierung ebenso erfolgreich katalysiert.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 2.71:** Bildung von Anilidokomplex **j** bzw. Methoxykomplex **c** aus Hydroxyverbindung **h**.

Wie oben erläutert resultiert aus der reduktiven Spaltung des  $\mu$ -Peroxokomplexes **b** die Hydroxoverbindung **h**, welche gemäß des postulierten Mechanismus (Abbildung 2.11) in Gegenwart von Anilin in den Anilidokomplex **j** überführt wird. Ebenso könnte Komplex **h** jedoch auch mit dem protische Lösungsmittel Methanol zur Methoxyverbindung **c** reagieren. Die errechneten Reaktionsenergien  $\Delta E$ , -enthalpien  $\Delta H$  und freie Reaktionsenergien  $\Delta G$  für die Bildung des Anilidokomplexes **j** beziehungsweise Methoxykomplexes **c** aus einem solchen Hydroxykomplex **h** (siehe Abbildung 2.71) sind in Tabelle 2.17 aufgeführt. Zusätzlich zeigt Abbildung 2.72 den berechneten Verlauf der untersuchten Insertionsreaktionen ausgehend vom Hydroxokomplex **h** in einem Energiediagramm. Im speziellen Fall von [Co(mabhq)OH(CH<sub>3</sub>OH)] zeigt sich, dass der Amidrest im Vergleich zum Methoxid schwächer gebunden ist. Aufgrund der ermittelten Energien wird auch deutlich, warum die Umsetzungen der Methoxykomplexe mit Anilin meist erfolglos waren. Die Reaktion zum Anilidokomplex ist endergonisch ( $d\Delta G = +5.7$  kcal/mol), das Gleichgewicht liegt folglich auf der Seite des Methoxykomplexes **c**.

**Tabelle 2.17:** Errechnete Energien für die Reaktionen in Abbildung 2.71 und Abbildung 2.73.

Reaktion	$\Delta E$ in kcal/mol	$\Delta H$ in kcal/mol	$\Delta G$ in kcal/mol	$\Delta G^\ddagger$ in kcal/mol*
<b>h</b> + PhNH <sub>2</sub> → <b>j</b> + H <sub>2</sub> O	-0.2	-0.6	+0.8	-
<b>h</b> + CH <sub>3</sub> OH → <b>c</b> + H <sub>2</sub> O	-4.6	-5.1	-4.9	-
<b>j</b> + CO → <b>k</b>	-10.1	-37.3	-27.3	+27.3
<b>c</b> + CO → <b>d</b>	-31.2	-28.6	-17.7	+30.0

\* Energie des Übergangszustands für die gegebene Reaktion relativ zu den separierten Fragmenten **j/c** + CO. Für **c** + CO wurde ein Intermediat **d'**, welches +13.2 kcal/mol über **c** + CO liegt, sowie ein zweiter Übergangszustand der +14.0 kcal/mol über **c** + CO liegt, gefunden. Aufgrund der niedrigen Barriere kann dies vernachlässigt werden.

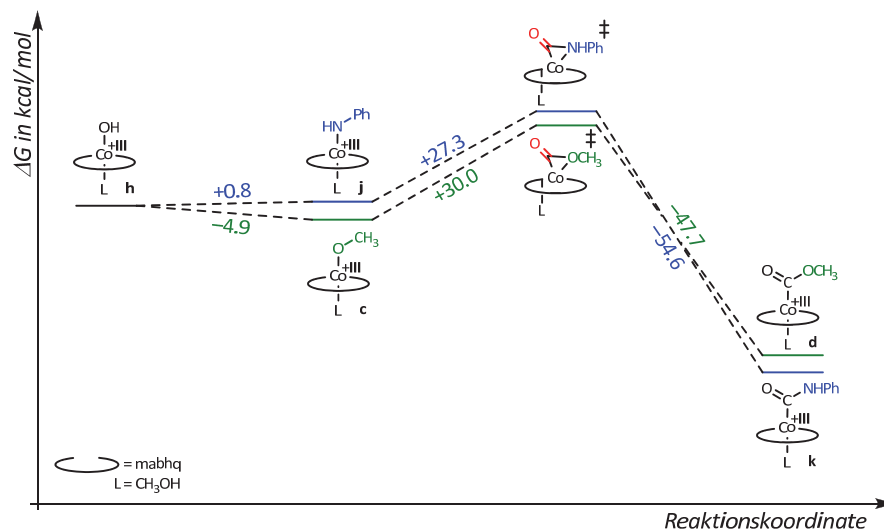


Abbildung 2.72: Schematischer Verlauf anhand der von TONNER berechneten Reaktionsenergien.

Die CO-Insertionsreaktionen beider Intermediate **j** und **c** sind stark exergonisch, wobei der Energiegewinn bei der Insertion zum Carbamoylkomplex **k** größer ausfällt als für die Bildung der Methoxycarbonylspezies **d** (Abbildung 2.73 sowie Tabelle 2.17). Beide Werte erklären somit die beobachtete schnelle Insertion selbst bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse bestätigen ebenso die Vermutung, dass ein in der Katalyse gebildeter Anilido-komplex **j** sofort zum Carbamoylkomplex **k** weiterreagiert und somit nur in einer minimalen stationären Konzentration vorliegt. Die Reaktion der Amidoverbindung **j** mit dem im Überschuss vorliegenden Methanol zum Methoxykomplex **c** stellt einen wesentlich unattraktiveren Weg dar, selbst wenn eine anschließende Insertion zum Methoxycarbonyl **d** einen weiteren Energiegewinn mit sich bringt.

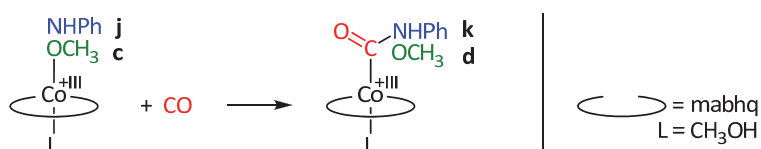
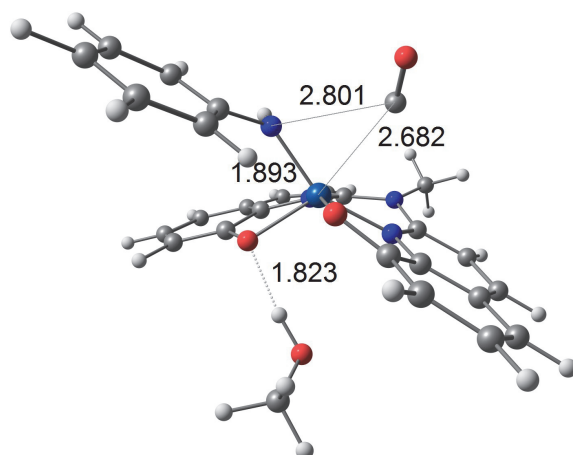


Abbildung 2.73: CO-Insertion zum Carbamoylkomplex **k** bzw. Methoxycarbonylkomplex **d**.

Es bleibt jedoch weiterhin die Frage bestehen wie die CO-Insertion ablaufen könnte. Dazu wurde in weiteren theoretischen Untersuchungen nach möglichen Übergangszuständen gesucht. Für die Berechnungen wurde das CO-Molekül dem Anilidokomplex auf der Komplexhalbseite mit dem Anilidrest frei angenähert. Dabei konnte ein Übergangszustand gefunden werden (Abbildung 2.74 und Abbildung 2.72), der 22.0 kcal/mol über den separierten Edukten Anilidokomplex **j** und Kohlenmonoxid liegt. Auffällig ist die sehr starke Verdrillung des Bis(hydroxychinolin)-Liganden, für die der große Energieaufwand nötig ist, welcher jedoch letztlich durch die Bildung der stabilen Carbamoylverbindung **k** kompensiert wird. Ebenso wird deutlich, dass der axiale Solvensligand Methanol die

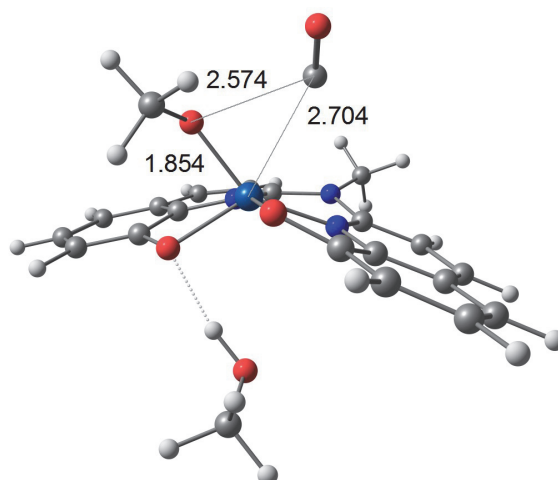


unmittelbare Koordinationssphäre des Cobaltzentrums verlassen hat, aber über eine H-Brückenbindung zu einem der Mabhq-Sauerstoffatome weiterhin in räumlicher Nähe zum Cobaltzentrum gebunden bleibt. Durch diese beiden Effekte wird selbst bei den augenscheinlich unflexiblen Bis(hydroxychinolin)-Liganden eine *cis*-ständige Koordination, relativ zum Amidliganden, des sich nähernden CO-Moleküls ermöglicht. Es folgt eine rasche und konzertierte CO-Insertion in die Co-N-Bindung zum stabilen Carbamoylkomplex **k**.



**Abbildung 2.74:** Übergangszustand für die CO-Insertionsreaktion zum Carbamoylkomplex.

Die Analyse der elektronischen Struktur des Übergangszustandes zeigt, dass das sich nähernde Kohlenmonoxid vor allen Dingen mit einem leeren d-Hybridorbital (mit gemischtem  $d_{z^2}$  und  $d_{xy}$ -Charakter) des Cobalts wechselwirkt. Verstärkt wird dies durch eine Rückbindung aus der Co-N-Bindung in das  $\pi^*$ -Akzeptororbital des COs. Ein sehr ähnlicher aber etwas ungünstigerer (+23.5 kcal/mol) Übergangszustand und Reaktionsverlauf wird ebenso für die analoge Insertionsreaktion des Methoxykomplex **c** zur Methoxycarbonylverbindung **d** erhalten (Abbildung 2.75 und Abbildung 2.72).



**Abbildung 2.75:** Übergangszustand für die CO-Insertionsreaktion zum Methoxycarbonylkomplex.

Im Vergleich zur klassischen *1,1-migratory insertion* kann folgender Verlauf festgestellt werden: Die Insertionsreaktion geht von einem 18 VE-Komplex aus, welcher keinen Carbonylliganden trägt und zudem koordinativ abgesättigt ist. Der einzige Neutralligand, der leicht ausgetauscht werden kann, befindet sich in *trans*-Stellung zum Amidrest. Daher muss sich dieser bei Annäherung des CO-Moleküls ablösen um die starke Verdrillung des tetradentaten Liganden zu ermöglichen. Dabei bleibt er aber in räumlicher Nähe über eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der Mabhq-Sauerstoffatome gebunden, sofern es sich um einen protischen Liganden handelt. In der Katalyse kommen Methanol, Anilin sowie Wasser als axiale Liganden in Frage. Dagegen wurde in den Experimenten zur Untersuchung des Mechanismus häufig in DMSO-*d*<sub>6</sub> gearbeitet, weshalb auch Dimethylsulfoxid axial bindet. Da dieses jedoch aprotisch ist und somit keine H-Brücke zum vierzähligen Liganden ausbilden kann, muss es den Komplex vollständig verlassen ehe die CO-Insertion eintreten kann. Möglicherweise ist das die Erklärung für die teils schlecht, beziehungsweise unselektiv (Nebenreaktion anstatt Insertion) abgelaufenen Reaktionen. Allerdings wurde beispielsweise mit vermeintlichen Anilidoverbindungen **j** bewusst nicht in Methanol gearbeitet, um eine Protolyse zum Methoxykomplex **c** zu vermeiden. Durch das Verlassen des axialen Neutralliganden entsteht ein koordinativ ungesättigter 16 VE-Komplex, der aufgrund der starken Verdrillung des tetradentaten Liganden eine zum Anilidrest *cis*-ständige Koordinationsstelle frei gibt. Aus der Annäherung und Wechselwirkung des Kohlenmonoxidmoleküls entsteht folglich ein 18 VE-Übergangszustand. In einer unmittelbar folgenden konzertierten CO-Insertionsreaktion wird ein 16 VE-Carbamoylkomplex **k** gebildet der gleichzeitig durch das Zurückklappen des unter Spannung stehenden tetradentaten Liganden sowie der sofortigen Anbindung des zwischenzeitlich dissoziierten Neutralliganden wieder zum 18 VE-Komplex abgesättigt wird. Im Gegensatz hierzu findet die klassische *1,1-migratory insertion* an einem isolierbaren und stabilen 18 VE-Komplex statt, der bereits einen Carbonylliganden trägt. Ist das nicht der Fall wird ein zur wandernden Gruppe *cis*-ständiger Neutralligand durch CO verdrängt. Nach einer intramolekularen Alkyl-, Alkoxy- oder Amidwanderung entsteht an der ehemaligen Position des wandernden Restes eine vakante Koordinationsstelle, die in der Folge durch einen nukleophilen Liganden besetzt wird. Dagegen reagiert in der hier untersuchten Insertion ein externes CO-Molekül in einer konzertierten Reaktion zum Carbamoylkomplex **k**. Dabei tritt eine vollständige Retention in der Konfiguration der Ligandensphäre ein. Während die *1,1-migratory insertion* mit steigender Nukleophilie des später eintretenden Liganden beschleunigt wird, sollte dies hier eher eine inhibierende Wirkung haben. In der Tat verschlechtern sich die Ergebnisse in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bereits bei geringen Mengen an zugesetzten Stickstoffbasen wie Pyridin oder *N*-Methylimidazol.<sup>[18]</sup>

Zusammenfassend kann herausgestellt werden, dass ein neuartiger, von der klassischen *1,1-migratory insertion* abweichender, CO-Insertionsmechanismus gefunden wurde. Diese „echte“ Insertion ohne vorherige Koordination eines Carbonylliganden konnte auf einem sehr guten Niveau theoretisch berechnet werden. Zudem werden die erhaltenen Befunde durch die gemachten experimentellen Beobachtungen gestützt (vgl. auch Abschnitt 2.1.2). Die Ergebnisse zeigen, dass eine gewisse Flexibilität des Ligandgerüsts unabdingbar für die hier untersuchte cobaltkomplekxkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol ist. Dies dürfte mit einer der Hauptgründe für die teils deutlich schlechteren Ergebnisse des sehr starren Katalysators [Co(bpphen)] **41** sein. Der theoretisch berechnete Verlauf der CO-Insertion steht jedoch nicht im Widerspruch zur nachgewiesenen Bildung von [Co(salpyln)C(O)NHPh], welcher einen pentadentaten anstelle eines tetradentaten Chelatliganden trägt. Der axiale tertiäre Brückenstickstoff bindet wesentlich schwächer als die restlichen Haftatome N1, N2, O1 und O2. Dieser kann sich für die CO-Insertionsreaktion ebenso ablösen und eine Verdrillung des Liganden einleiten. Die sieben-atomige Kette dürfte flexibel genug sein, sodass hierfür kein großer Energieaufwand nötig ist. Dennoch weist der Katalysator [Co(salpyln)] im Verhältnis zu den anderen Komplexen eine geringere Aktivität auf, die jedoch auf andere Effekte zurückzuführen sein dürfte.

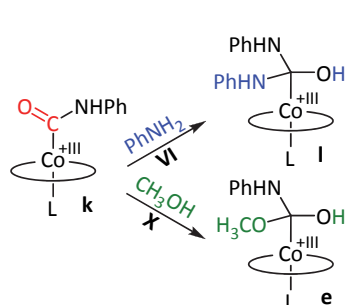
### Zusammenfassung

Erstmals konnte das in vielen Veröffentlichungen postulierte Schlüsselintermediat, der Carbamoylkomplex **k**, für mehrere Katalysatoren synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Dies gelang zudem über einen atomökonomischen Weg ausgehend vom Cobalt(II)-Komplex, Anilin, Sauerstoff und Kohlenmonoxid im Autoklaven annähernd unter Katalysebedingungen. Während ein verwandter *N*-Methylphenylcarbamoyl-Komplex auch klassisch über Na[Co<sup>I</sup>(salen)] und *N*-Methylphenylcarbamoylchlorid dargestellt werden konnte, trat bei der oxidativen Carbonylierung von *N*-Methylanilin interessanterweise eine Dealkylierung auf. Bei langen Reaktionszeiten wurde ausschließlich [Co<sup>III</sup>(salen)C(O)NHPh] isoliert. Dies stellt eine wichtige Beobachtung dar, da *N*-Methylanilin ein Nebenprodukt der oxidativen Carbonylierung ist. Auch ausgehend von den Cobalt(III)-Verbindungen [Co<sup>III</sup>(salen)I] bzw. [Co<sup>III</sup>(salen)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> war eine Darstellung der Carbamoylkomplexe unter Einsatz von Kohlenmonoxid und Überschuss von Anilin möglich. In systematischen Konkurrenzreaktionen wurde gezeigt, dass eine primäre Methanolaktivierung, gefolgt von einer Anilinaktivierung auszuschließen ist. Bei einem äquimolaren Gemisch von Methanol und Anilin wird zu 100% der Carbamoylkomplex **k** und nicht der Methoxycarbonylkomplex **d** erhalten. Dies konnte für drei verschiedene Komplexe eindeutig gezeigt werden und zeigt erneut, dass die Methanolaktivierungsrouten nur eine untergeordnete Rolle spielt. Theoretische Berechnungen von

TONNER geben zudem erstmals einen Einblick in den Verlauf der CO-Insertionsreaktion. Diese weicht grundsätzlich von der klassischen 1,1-*migratory insertion reaction* ab. Darüber hinaus konnte ein Übergangszustand für diesen Schritt gefunden werden.

## 2.2.4. Nukleophiler Angriff

### Reaktivität der Carbamoylverbindungen gegenüber Methanol



Nachdem die Bildung der Carbamoylkomplexe **k** auf dem Katalyseweg in den obigen Abschnitten bewiesen werden konnte, müssen nun die weiteren Schritte überprüft werden. Wie die Methoxycarbonylintermediate **d** sollten auch die Carbamoylkomplexe **k** vom Lösungsmittel Methanol (Schritt **X**) oder Substrat Anilin (Schritt **VI**) nukleophil angegriffen werden können. Der erste Fall war für die

Methoxycarbonylverbindungen bevorzugt und würde hier direkt zum Katalyseprodukt Methyl-*N*-phenylcarbammat führen. Dabei würde die instabile Zwischenstufe **e** durchlaufen werden. Ein nukleophiler Angriff durch das Anilin war in der Methanolaktivierungsroute in nur geringem Maße aufgetreten und würde über die tetraedrische Zwischenstufe **l** die Bildung von Diphenylharnstoff zur Folge haben. Da die Carbamoylintermediate **k** neu sind, existieren in der Literatur bezüglich der beiden angesprochenen Reaktionsverläufe keine experimentellen Daten. In eigenen Umsetzungen wurde deshalb die Reaktivität der Carbamoylintermediate **k** gegenüber Methanol und Anilin geprüft.

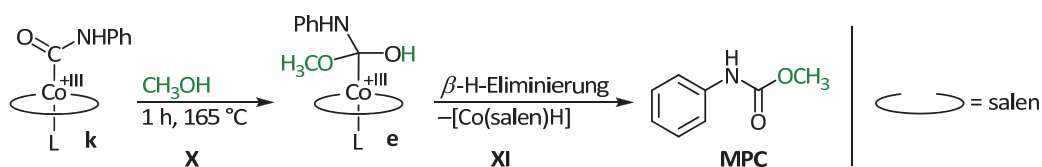


Abbildung 2.76: Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs von Methanol auf  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}]$ .

Ein nukleophiler Angriff von Methanol auf die Carbamoylspezies **k** und die direkte Bildung des Produkts MPC (Abbildung 2.76) wurde bisher in der Literatur in keinem Mechanismusvorschlag in Betracht gezogen, obwohl die Carbamoylverbindung **k** in einigen Veröffentlichungen als Intermediat postuliert wurde.<sup>[146-147, 151, 205]</sup> Für die Untersuchung der Reaktivität gegenüber Methanol wurden drei Kontrollexperimente mit  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}]$  **48** und Überschuss Methanol bei 165 °C im Mikromaßstab (vgl. Abschnitt 6.4) durchgeführt. Die gaschromatographische Produktquantifizierung wurde über eine externe Kalibration mit internem Standard (vgl. Abschnitt 6.3) realisiert. Hierfür enthielten die drei Reaktions- wie auch die fünf Kalibrationsmischungen Naphthalin als internem Standard. In allen drei Fällen konnte eine MPC-Ausbeute von 76–77% ermit-

telt werden. Damit ist klar, dass ausgehend vom Carbamoylintermediat **k** eine direkte Bildung des Produkts MPC effizient möglich ist. Vermutlich wird dabei die in Abbildung 2.76 gezeigte tetraedrische Zwischenstufe **e** durchlaufen. Eine sofortige  $\beta$ -H-Eliminierung führt zum Cobalthydridokomplex **f** und MPC.

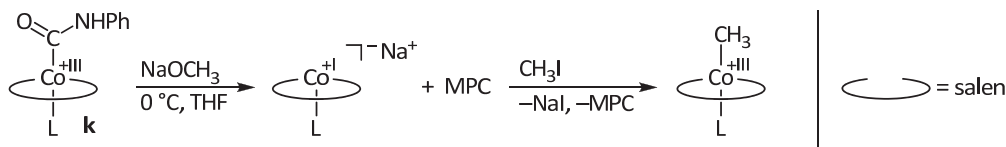


Abbildung 2.77: Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit Natriummethanolat.

In einer weiteren Umsetzung wurde der Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **48** bei  $0^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran mit Natriummethanolat umgesetzt (Abbildung 2.77). Der Komplex ist in THF nur schlecht löslich, weshalb sich die Mischung nur langsam von Rot über Braun nach Grün verfärbte. Die intensive Grünfärbung zeigt in der Regel das Vorliegen des Cobalt(I)komplexanions an. Für einen entsprechenden Nachweis wurde deshalb mit Methyljodid versetzt, um  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]$  letztlich indirekt über die Alkylverbindung nachzuweisen. Mit der Zugabe des Iodmethans war ein sofortiger Farbumschlag nach Rot eingetreten. Massenspektrometrisch war die Bildung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{CH}_3]$  nachzuweisen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war dagegen wenig aufschlussreich, da die Signale wegen paramagnetischer Verunreinigungen teils stark verbreitet waren. Wichtiger jedoch ist die Tatsache, dass das organische Hauptprodukt MPC mit Hilfe der Gaschromatographie nachgewiesen werden konnte. Daneben wurde wenig Anilin gefunden, was wahrscheinlich auf die Folgereaktion von MPC mit Natriummethanolat zurückzuführen ist.

### Reaktivität der Carbamoylverbindungen gegenüber Anilin

Obwohl im vorangegangenen Abschnitt mit der Umsetzung des Carbamoylkomplexes **k** mit Methanol eindrucksvoll und mit einer guten Ausbeute die direkte Bildung von MPC gezeigt werden konnte, darf das Substrat nicht außer Acht gelassen werden. Zwar war die analoge Reaktion mit dem Methoxycarbonylkomplex **d** für Anilin nicht besonders ausgeprägt, dennoch wurde diese Reaktionsmöglichkeit gemäß den Schritten **VI** und **VII** des Anilinaktivierungszyklus experimentell geprüft. In ersten Versuchen wurde zunächst qualitativ auf das Ablaufen des nukleophilen Angriffs geprüft. Hierfür wurde  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **48** in Anilin gelöst und für drei Stunden auf  $165^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Reaktionsabbruch konnte eine große Menge Diphenylharnstoff festgestellt werden. Aufgrund des positiven Verlaufs der Reaktion wurde direkt in einem Konkurrenzexperiment die Reaktivität gegenüber Anilin in Gegenwart von Methanol überprüft (Abbildung 2.78). Dies ist wichtig, da in der Katalyse zu Beginn ein 27-facher Überschuss des

Lösungsmittels Methanol vorliegt, der mit Fortschreiten der Katalyse zunehmend größer wird.

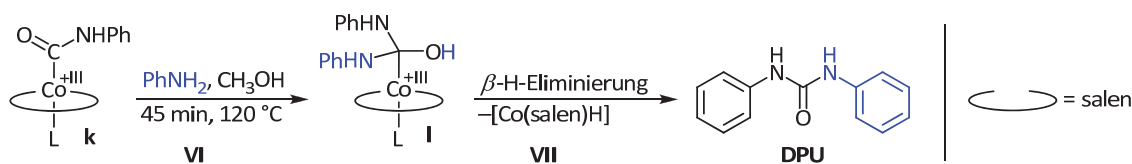


Abbildung 2.78: Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs von Anilin auf [Co(salen)C(O)NHPPh].

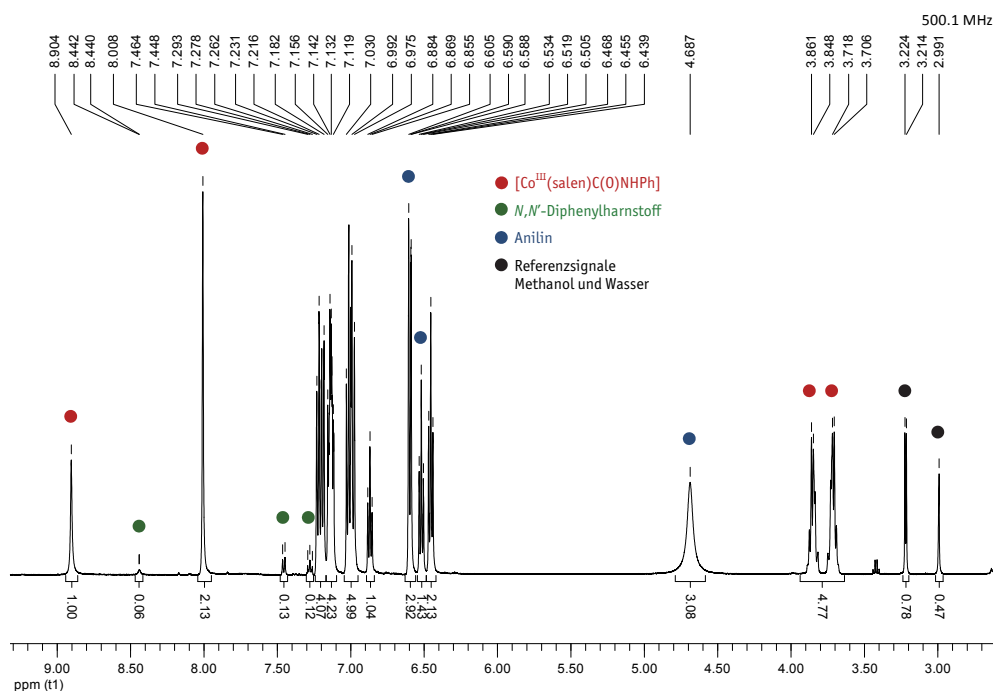
In einer Autoklavenreaktion wurde [Co(salen)C(O)NHPPh] **48** zusammen mit fünf Äquivalente Anilin bei 120 °C für 45 min gerührt. Als Lösungsmittel wurde Methanol im 90-fachen Überschuss zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde bewusst auf 120 °C festgesetzt, da bei höheren Temperaturen die Solvolyse von Diphenylharnstoff zu Methyl-*N*-phenylcarbammat zu schnell abläuft (vgl. Abschnitt 2.2.6) und dadurch das Ergebnis verfälscht hätte. Aus demselben Grund wurde die Reaktionszeit auf 45 min verkürzt. Entgegen den Erwartungen wurde trotz des enormen Überschusses an Methanol der Harnstoff als Hauptprodukt dieser Reaktion gefunden. Die Quantifizierung mittels HPLC (vgl. Abschnitt 6.3) ergab eine Harnstoffausbeute von 67% bezogen auf eingesetzten Carbamoylkomplex **k**, wohingegen die gefundene Menge an Carbamat vernachlässigbar gering war (< 1%). Die restlichen 33% des Carbamoylkomplexes **k** reagierten sehr wahrscheinlich mit einem Teil der Hydridokomplexe **f**, die bei der Eliminierung des Harnstoffes in Schritt **VII** analog zu den obigen Experimenten gebildet werden.

Die Ergebnisse zeigen zum einen, dass bevorzugt Anilin mit dem Carbamoylintermediat **k** abreagiert, auch wenn Methanol deutlich im Überschuss vorhanden ist. Dies ist absolut gegensätzlich zu den Beobachtungen bezüglich der Reaktivität der Methoxycarbonylverbindung **d**, welche in Gegenwart von Anilin bevorzugt von Methanol angegriffen wird. Zum anderen wird durch die hohe Ausbeute an DPU deutlich, dass die Aminolyse in Schritt **VI** bereits bei 120 °C hinreichend schnell abläuft. In Summe stellt also der Harnstoff das unmittelbare Katalyseprodukt dar. Erst in einer nachgelagerten Methanolyse (Schritt **IX**) wird dieser zum Produkt MPC umgesetzt (Abbildung 2.79). Dabei wird wieder ein Äquivalent Anilin frei, welches den Katalysezyklus erneut durchläuft und damit dem Solvolyse-Gleichgewicht kontinuierlich entzogen wird.



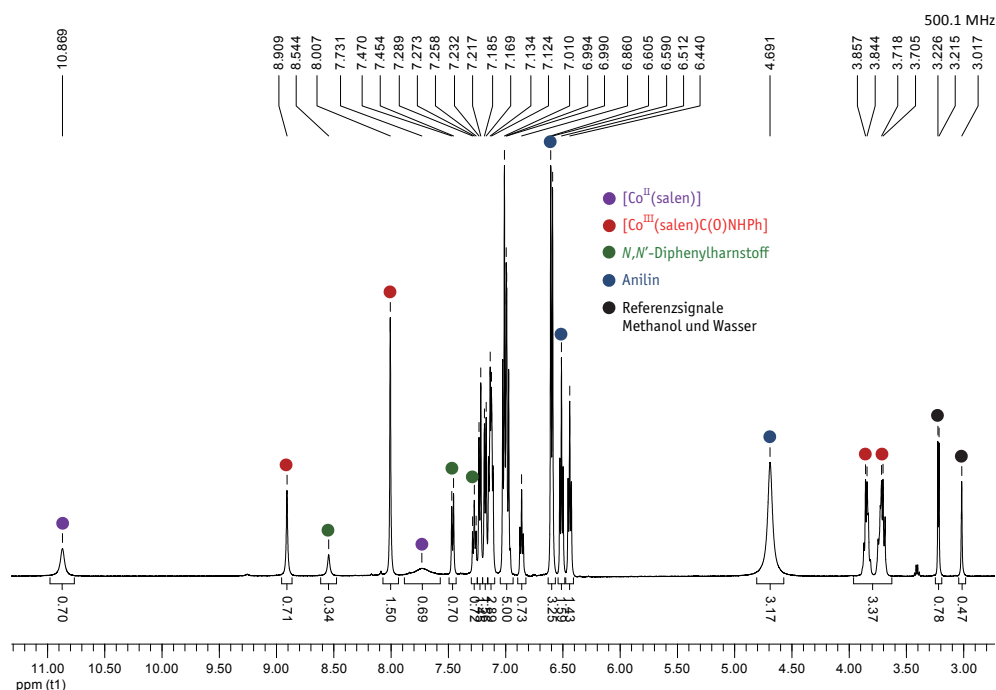
Abbildung 2.79: Solvolyse von Diphenylharnstoff zu Methyl-*N*-phenylcarbammat.

In einem Hochtemperatur-NMR-Experiment konnte die gezielte Aminolyse von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **48** in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten Anilin belegt werden. Der Versuch wurde bei der apparativen Maximaltemperatur von 95 °C durchgeführt. Bereits vor Erreichen dieser Temperatur war eine Reaktion zu beobachten. Abbildung 2.80 zeigt das Protonenresonanzspektrum bei Erreichen der Zieltemperatur.



**Abbildung 2.80:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit 1.5 eq Anilin bei 95 °C (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Neben den Signalen der Carbamoylverbindung  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  (siehe Abbildung 2.80; vgl. zusätzlich das Spektrum in Abbildung 2.56; u. a. rot markierte Bereiche) ist bei 4.69 ppm das breitere Singulett für die Anilinprotonen zu erkennen. Die zugehörigen aromatischen Signale sind bei 6.52 und 6.60 ppm sowie von Komplexsignalen überlagert bei 7.01 ppm zu finden. Die sehr kleinen Signale in den grün markierten Bereichen zeigen den bereits in der Aufheizphase gebildeten Harnstoff an. Zusätzlich ist bei 2.99 ppm Wasser und bei 3.22 ppm das Dublett für das Methanol- $\text{CH}_3$  zu erkennen. Das zugehörige OH-Quartett wird bei 95 °C von den Signalen der Ethylenbrücke überlagert. Nach 90 min bei dieser Reaktionstemperatur wurde das in Abbildung 2.81 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Es konnte eine Zunahme an Eliminierungsprodukt Diphenylharnstoff bei gleichzeitiger Abnahme der Carbamoylkomplexkonzentration festgestellt werden. Das am Kohlenstoff tetraedrische Intermediat ist zu kurzlebig und liegt daher in zu geringer Konzentration vor, um NMR-spektroskopisch in dieser Reaktionsmischung detektiert werden zu können.



**Abbildung 2.81:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit 1.5 eq Anilin bei 95 °C nach 90 min (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Darüber hinaus bildete sich paramagnetisches  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  wohingegen die Anilinemenge als unverändert betrachtet werden kann. Da bei der untersuchten Reaktion Wasser und Methanol unbeteiligt bleiben, wurden die Signale dieser Verbindungen als Referenzwerte für die Quantifizierung herangezogen. Die ermittelten Integralverhältnisse sind in Tabelle 2.18 zusammengefasst aufgeführt. Etwa 29% des Carbamoylintermediats **k** sind in dieser Zeit abreagiert und bildeten 14% Diphenylharnstoff. Dies entspricht annähernd dem erwarteten Wert, da der im Eliminierungsschritt gebildete Cobalthydridokomplex **f** mit einem weiteren Carbamoylkomplex **k** komproportioniert und beide dabei in die Komponenten  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ , Anilin und Kohlenmonoxid<sup>11</sup> zerfallen. Im Experiment kann das an der konstanten Anilinkonzentration beobachtet werden. Zusätzlich kann folgerichtig eine zunehmende Konzentration des paramagnetischen Startkomplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  festgestellt werden.

**Tabelle 2.18:** Hochtemperatur-NMR-Experiment: Ermittelte relative Integrale im Vergleich zu den Referenzsignalen von Methanol und Wasser.

Zeitpunkt	Carbamoyl-NH	DPU-NH	Anilin-NH <sub>2</sub>	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$
0 min	1.00	0.06	3.08	0.08
90 min	0.71	0.34	3.17	0.69
Differenz	0.29	0.28	0.09	0.61

<sup>11</sup> Kohlenmonoxid konnte bei dem analogen Experiment im Autoklaven mit Diiodpentoxid abgefangen und nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 2.2.5).



In Summe decken sich die ermittelten Werte sehr gut mit den Erwartungen. In Abbildung 2.82 werden die ablaufenden Einzelschritte sowie die daraus resultierende Nettoreaktionsgleichung wiedergegeben. Während im ersten Schritt Anilin verbraucht wird, wird ein weiteres Äquivalent in der Komproportionierungsreaktion zurückgebildet. In Summe bleibt die Anilinkonzentration deshalb konstant. Gleichzeitig wird deutlich, weshalb nur 14% Harnstoff bei einem Verbrauch von 29% an Carbamoylkomplex **k** entstehen. Die Schritte **VI** und **VII** des postulierten Mechanismus konnten im Hochtemperatur-NMR-Experiment nachvollzogen werden, da das Fortschreiten der Reaktion bei 95 °C nur langsam und sehr selektiv abläuft.

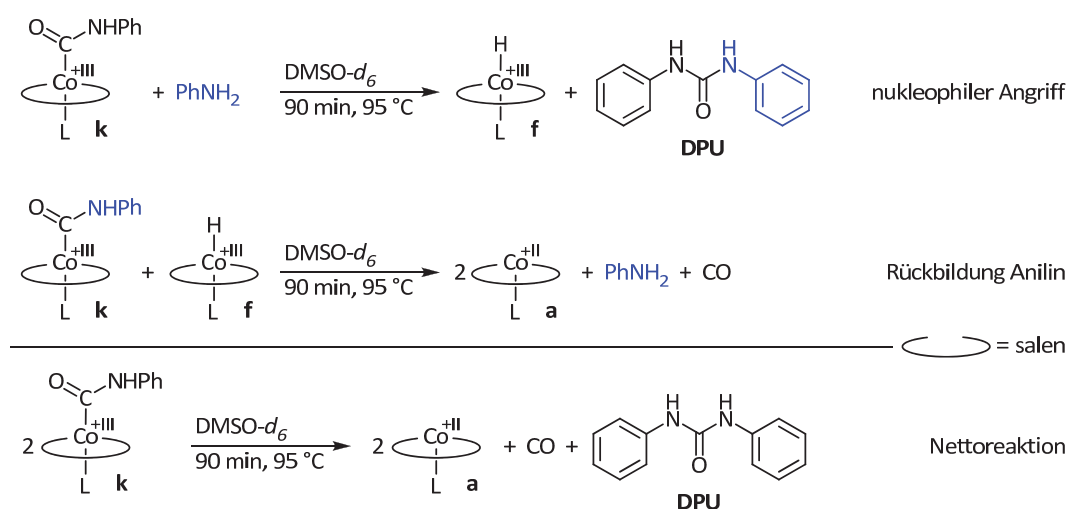


Abbildung 2.82: Schematische Darstellung der ablaufenden Reaktionen im Hochtemperatur-NMR-Experiment.

Ebenso konnte gezeigt werden, dass letztlich in Schritt **VIII** der Startkatalysator  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  **a** zurückerhalten wird. Der intermediäre Hydridokomplex **f** reduziert dabei einen weiteren Cobalt(III)-Komplex. Während bei diesem Versuch nur weitere Äquivalente des Carbamoylkomplexes **k** in Frage kommen, sollten in der Katalyse vor allem die Peroxoverbindungen **b** in diesen Schritt involviert sein (Schritt **II**).

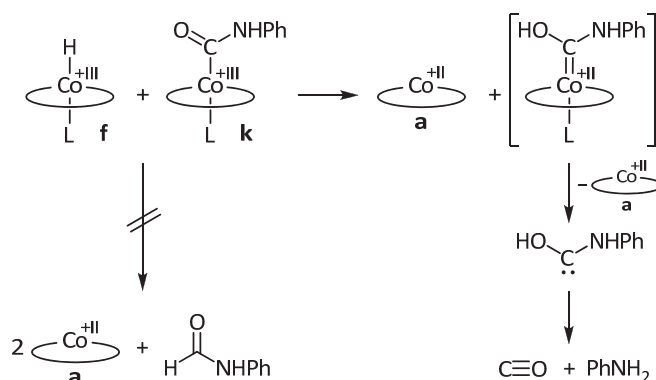
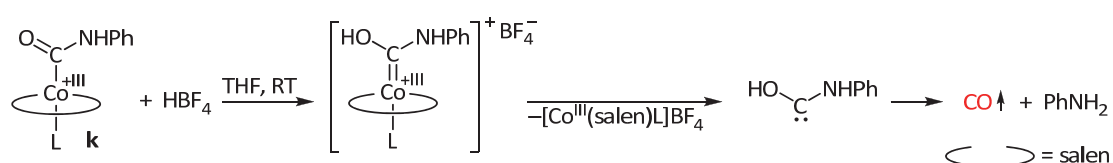


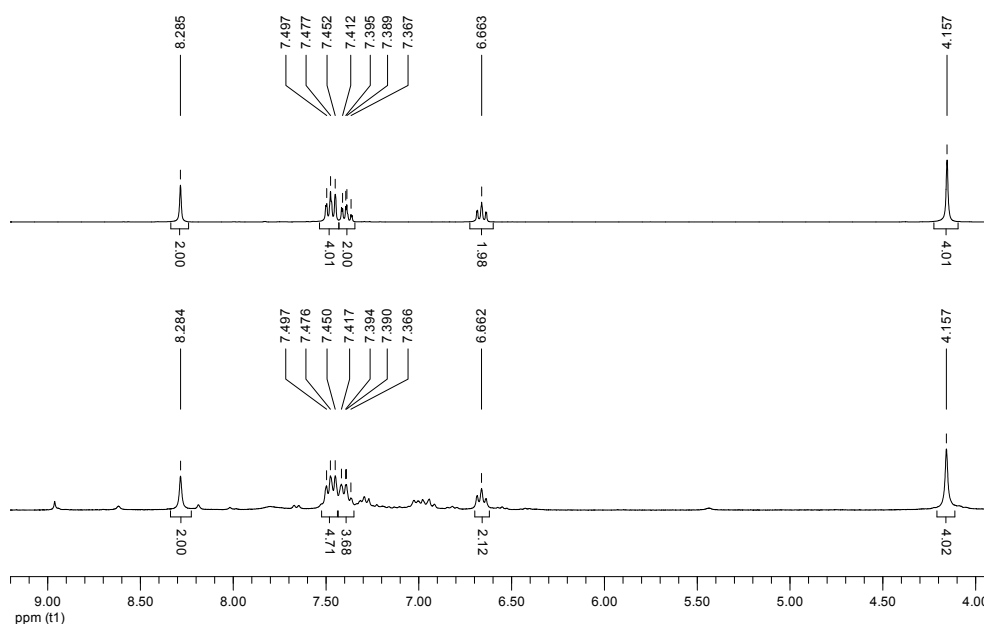
Abbildung 2.83: Schematische Darstellung der Reaktion eines Hydridokomplexes **f** mit dem Carbamoylintermediat **k** unter Bildung eines instabilen Carbenkomplexes. Dieser zerfällt zum sehr stabilen Kohlenmonoxid und Anilin.

Die Reaktion des Hydridokomplexes **f** mit einem weiteren Äquivalent einer Carbamoylverbindung **k** ist in Abbildung 2.83 schematisch dargestellt. Statt der formalen Rekombination eines H-Radikals und eines Carbamoylradikals zu Formanilid kommt es vermutlich zur Bildung eines instabilen Carbenkomplexes, welcher in der Folge zum Cobalt(II)-Komplex **a** und einem intermediären, instabilen Carben zerfällt. Infolge einer Umlagerung zerfällt das Carben, unter Bildung der sehr stabilen C≡O-Dreifachbindung, zu Kohlenmonoxid und Anilin. Während im oben beschriebenen NMR-Experiment aufgrund dieses Zerfallsweges eine konstante Anilinkonzentration beobachtet werden konnte, konnte das freigesetzte Kohlenmonoxid bei analogen Autoklavenreaktionen explizit nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 2.2.5).



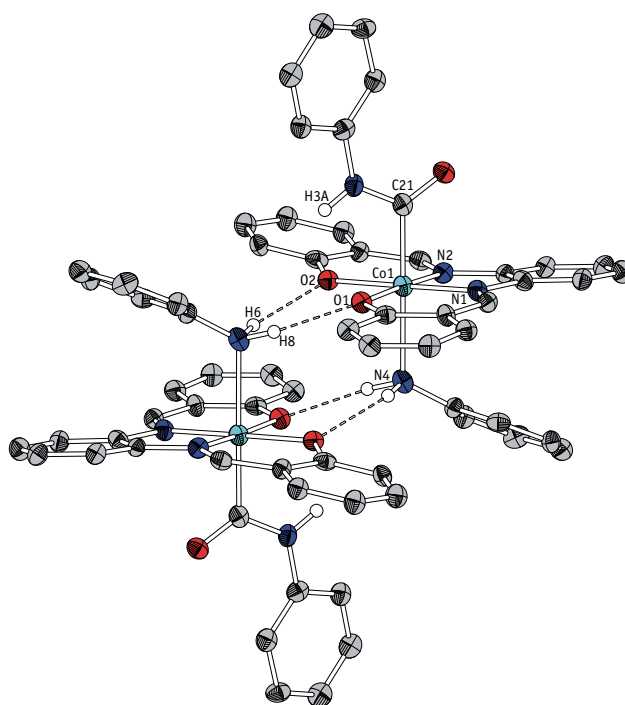
**Abbildung 2.84:** Umsetzung eines Carbamoylkomplexes mit HBF<sub>4</sub> und Darstellung des nachfolgenden Zerfallsweges.

In einem zusätzlichen Experiment wurde der beschriebene Zerfallsweg mittels Protonierung eines Carbamoylkomplexes **k** mit HBF<sub>4</sub> geprüft (Abbildung 2.84). Mit Zugabe der Säure kam es sofort zu einer deutlichen Gasentwicklung sowie einer Braun-Verfärbung des ursprünglich orange-roten Carbamoylkomplexes. Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, wurde der entstandene Komplex abgetrennt, getrocknet und ohne weitere Aufreinigung NMR-spektroskopisch analysiert. Dieser konnte als diamagnetischer, kationischer [Co<sup>III</sup>(salen)]BF<sub>4</sub>-Komplex, anhand der Signal-Übereinstimmung mit den Verschiebungen des vergleichbaren [Co<sup>III</sup>(salen)]SbF<sub>6</sub>-Komplexes im <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, identifiziert werden. Abbildung 2.85 zeigt das erhaltene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des isolierten Cobalt(III)-Komplexes, vermutlich verunreinigt durch PhNH<sub>3</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, im Vergleich zum <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Co<sup>III</sup>(salen)]SbF<sub>6</sub>.



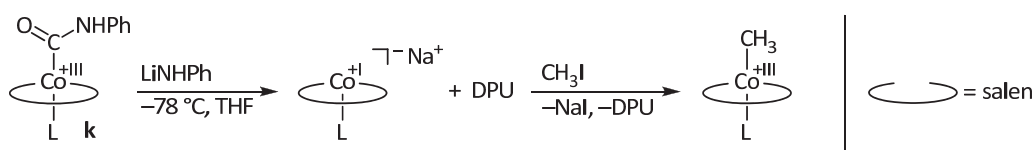
**Abbildung 2.85:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})]\text{SbF}_6$  (oben) im Vergleich zur isolierten Verbindung aus der Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit  $\text{HBF}_4$  (unten) (beide 300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Im Zusammenhang mit der hier ausführlich beschriebenen Aminolyse der Carbamoylverbindung **k** sei nochmals auf die Kristallstruktur (Abbildung 2.86; siehe auch Seite 98) von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}(\text{PhNH}_2)]$  verwiesen. Diese zeigt, dass der Komplex über H-Brücken inversionssymmetrische Dimere ausgebildet. Als axialer Neutralligand koordiniert Anilin. Obwohl im Kristallisationsansatz Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde und damit gegenüber Anilin im deutlichen Überschuss vorlag, fand kein Ligandenaustausch statt. Begründet werden kann dies mit einem  $\pi$ -stacking zwischen dem Anilin-aromaten und dem Phenylendiamin-Gerüst des Salophenliganden. Wird dieses Komplexdimer in Methanol auf Siedetemperatur erhitzt um den axialen Liganden auszutauschen, zerfällt dieser zu Diphenylharnstoff und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$ . Im Gegensatz dazu war auf diese Weise bei  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  der Ligandenaustausch ohne Probleme möglich. Mit dem vorkoordinierten Anilin befindet sich bereits der nukleophile Reaktionspartner für Schritt **VI** in direkter Umgebung zur Carbonylfunktionalität. Der Abstand zwischen Anilinstickstoff und Carbonylkohlenstoff beträgt gerade einmal 4.921(6) Å. Zum Erreichen des BÜRG-DUNITZ-Winkels von  $107^\circ$  muss lediglich die Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um die H-Brücken H3A–O1 und H3A–O2 zu lösen und den Carbamoylrest am Cobalt um etwa  $66^\circ$  zu verdrehen. Bei der Katalysatortemperatur von  $165^\circ\text{C}$  sollte dies jedoch kein Problem darstellen, sofern unter diesen Bedingungen überhaupt Dimere vorliegen. Für eine Relevanz der Dimerbildung in der eigentlichen Katalyse muss zudem die Katalysatorkonzentration hoch genug sein. Ein direkter Rückschluss auf die Aktivität von  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  kann aufgrund der gemachten Beobachtung nicht getroffen werden.



**Abbildung 2.86:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}(\text{PhNH}_2)]$ ; Dimerbildung über Wasserstoffbrücken.

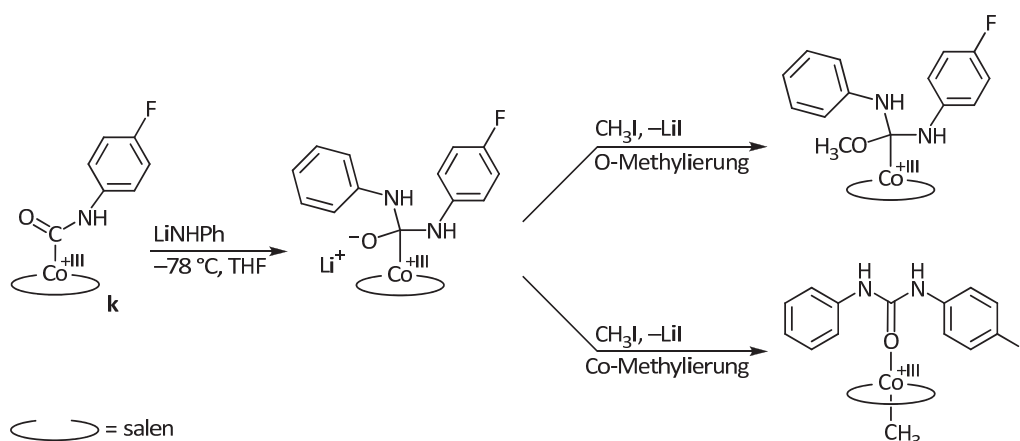
## Reaktivität der Carbamoylverbindungen gegenüber Lithiumanilid



**Abbildung 2.87:** Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit Lithiumanilid.

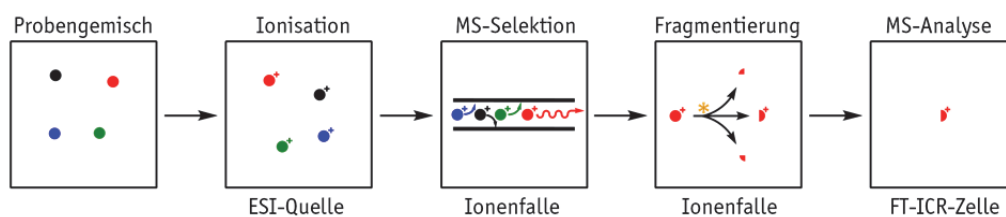
In weiteren Experimenten wurde der Carbamoylkomplex zudem mit Lithiumanilid umgesetzt, weil dabei anstatt des instabilen Hydridokomplexes **f** das bekannte Cobalt(I)-Anion erhalten werden sollte (Abbildung 2.87). Da die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren besonders im aromatischen Bereich meist sehr überladen waren, wurde im ersten Versuch das *p*-Fluor-Derivat des Carbamoylkomplexes eingesetzt. Um den Reaktionsverlauf überprüfen zu können, wurde als Referenzverbindung *N*-*p*-Fluorphenyl-*N'*-phenylharnstoff aus Phenylisocyanat und *p*-Fluoranilin synthetisiert. Der Komplex wurde in THF suspendiert und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde das Lithiumanilid als vorgekühlte THF-Lösung langsam zugetropft, wobei die Mischung schlagartig tiefgrün wurde. Der Farbumschlag zu dem charakteristischen Grünton ist ein signifikanter Hinweis auf die Bildung des Cobaltanions  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]^-$ . Eine daraus entnommene Probe zeigte im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $-128.1\text{ ppm}$  und  $-130.7\text{ ppm}$ . Der Carbamoylkomplex weist eine chemische Verschiebung von  $-121.8\text{ ppm}$ , der Referenzharnstoff  $-122.4\text{ ppm}$  auf. Dies zeigt, dass der Carbamoylkomplex vollständig, aber nicht zum Harnstoff, umgesetzt wurde. Um das

gebildete reaktive Cobaltanion mit Methyljodid abzufangen, wurde etwa ein Äquivalent Methyljodid zugegeben. Dabei war erneut ein schlagartiger Farbwechsel zu erkennen, in diesem Fall zu Rot. Das erhaltene  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum deutete jedoch auf eine sehr unselektive Reaktion hin, da im Bereich von  $-113.7$  bis  $-127.5$  ppm gleich mehrere neue Signale auftraten. Massenspektrometrisch konnte vor allem das Abfangprodukt  $[\text{Co}(\text{salen})\text{CH}_3]$  sowie Addukte und Dimere hiervon, aber auch der unsymmetrische Harnstoff nachgewiesen werden. Wenn auch sehr wenig ausgeprägt wurde zudem die exakte Masse  $577.1631$  detektiert, welcher der Summenformel  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{CoFN}_4\text{O}_3\text{Li}^+$  zugeordnet werden kann. Hierfür sind zwei Strukturformeln (als  $\text{Li}^+$ -Addukt) für ein DPU-Komplex oder einem tetraedrischen Zwischenprodukt denkbar (Abbildung 2.88). Während der von DPU koordinierte Cobalt-Methylkomplex über eine Cobalt-Methylierung gebildet werden würde, entstünde die am Kohlenstoff tetraedrische Verbindung über eine Sauerstoff-Methylierung.



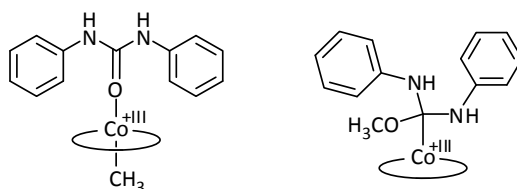
**Abbildung 2.88:** Denkbare Strukturformeln, die als  $\text{Li}^+$ -Addukt auf die gefundene exakte Masse  $m/z = 577.1631$  passen. Die am Kohlenstoffatom tetraedrische Verbindung würde über eine Sauerstoff-Methylierung, der Cobalt-Methylkomplex über eine Cobalt-Methylierung gebildet.

Die Reaktion wurde mit nicht fluoriertem Carbamoylkomplex in Gegenwart von Pyridin wiederholt, da ein koordinierter Harnstoff durch den starken Liganden Pyridin verdrängt werden sollte. Bei den identisch gewählten Reaktionsbedingungen trat erneut eine tiefgrüne Färbung ein, nachdem das Lithiumamid zugegeben wurde. Bereits nach 5 min wurde die Mischung mit Methyljodid versetzt, worauf diese sofort Rot-Orange wurde. Erneut konnte massenspektrometrisch hauptsächlich das Abfangprodukt  $[\text{Co}(\text{salen})\text{CH}_3]$  sowie Addukte und Dimere hiervon, aber auch Diphenylharnstoff nachgewiesen werden. Analog zum obigen Experiment wurde auch hier massenspektrometrisch eine Spezies identifiziert ( $m/z = 559.1733$ ; entspricht  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{CoN}_4\text{O}_3\text{Li}^+$ ), die einem DPU-Addukt oder einem tetraedrischen Zwischenprodukt zugeordnet werden kann (Abbildung 2.90).



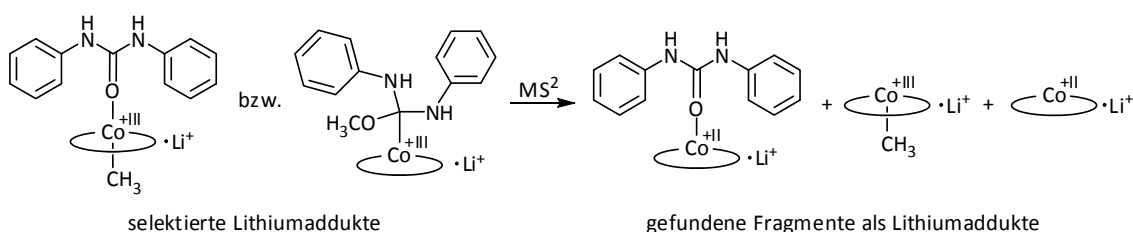
**Abbildung 2.89:** Schema zur Tandem-Massenspektrometrie.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurden  $MS^2$ -Experimente durch Dr. LINNE in der zentralen Massenspektrometrieabteilung am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Bei dieser so genannten Tandem-Massenspektrometrie wurden zunächst gezielt Fragmente mit  $m/z = 559$  selektiert, gesammelt und in der Ionenfalle chemisch fragmentiert. Im Anschluss wurden die exakten Massen der neuen Fragmente, sofern diese geladen waren, in der FT-ICR-Zelle analysiert. Abbildung 2.89 zeigt eine schematische Darstellung eines  $MS^2$ -Experimentes.



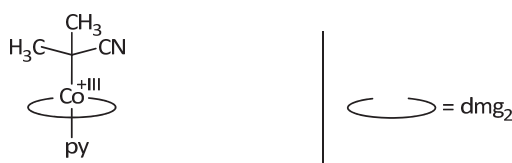
**Abbildung 2.90:** Denkbare Strukturformeln, die als  $Li^+$ -Addukt auf die gefundene exakte Masse  $m/z = 559.1733$  passen.

Dabei konnten die beiden Fragmente für Methylgruppen- bzw. Harnstoffverlust gefunden werden. Dies legt nahe, dass ursprünglich der Methylkomplex mit koordiniertem DPU (Abbildung 2.90 links) vorlag, da bei der Fragmentierung beide Liganden abgespalten werden könnten. Interessant ist jedoch die Tatsache, dass das intensivste Signal das Fragment für Methylgruppenverlust ist, also der Neutralligand Diphenylharnstoff weiterhin koordiniert vorliegt. In bedeutender Menge trat zudem auch das Lithiumaddukt von  $[Co(salen)]$  auf, was auf die gleichzeitige Abspaltung von beiden Gruppen zurückzuführen ist. Bei  $MS^2$ -Experimenten sind allerdings doppelte Bindungsbrüche ungewöhnlich, weshalb in diesem Fall ursprünglich eher das tetraedrische Zwischenprodukt (Abbildung 2.90 rechts) vorgelegen haben dürfte.



**Abbildung 2.91:** Tandem-Massenspektrometrie zur Strukturaufklärung.

Um weitere Hinweise zu erhalten wurde eine Vergleichsprobe aus  $[\text{Co}(\text{salen})\text{CH}_3(\text{H}_2\text{O})]$ , DPU und  $\text{LiCl}$  in THF gemischt, die nach zwei Stunden bei Raumtemperatur vollständig eingeeengt wurde. Tatsächlich ließ sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eine gute Übereinstimmung feststellen, während die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren teilweise voneinander abwichen. In den entsprechenden massenspektrometrischen Untersuchungen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Auch konnte in zusätzlichen LC/MS-Experimenten ein annähernd identisches Verhalten von Analysen- und Vergleichsprobe festgestellt werden. Sowohl Retentionszeit wie auch Fragmentierungsmuster beider Proben stimmten überein. Im Gegensatz zur Reaktionsprobe zeigte der Referenzansatz keine ausgeprägte Dimerbildung.



**Abbildung 2.92:** Von SCHRAUZER *et al.* <sup>[253-254]</sup> isoliertes Organocobaloxim mit tertiärem Alkyl liganden.

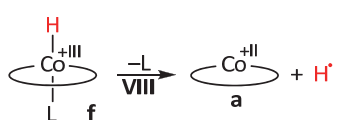
Nach SCHRAUZER *et al.* <sup>[253-254]</sup> sind im Allgemeinen nur Verbindungen mit Cobalt-Kohlenstoff-Bindung stabil, wenn es sich um ein primäres oder sekundäres C-Atom handelt. Trotzdem gelang den Autoren die Isolierung eines Organocobaloximkomplexes mit tertiärem Alkylrest (Abbildung 2.92). Alle anspruchsvolleren Verbindungen scheinen aber aus sterischen Gründen nicht stabil genug zu sein. In Verbindung mit den erhaltenen Ergebnissen und Beobachtungen bedeutet dies, dass bei der Umsetzung der Carbamoylkomplexe mit Lithiumanilid und Methyljodid die Harnstoffaddukte der Methylkomplexe erhalten wurden.

## Zusammenfassung

Zusammenfassend kann von einem nukleophilen Angriff auf den Carbonylkohlenstoff des Carbamoylintermediats **k** ausgegangen werden. Durch die Experimente wird deutlich, dass dieser einen sofortigen Zerfall eines tetraedrischen Intermediates zur Folge hat. Im Falle von Lithiumanilid wurde das  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]$ -Anion (charakteristische tiefgrüne Färbung, hochreaktiv, Farbwechsel bei Zugabe von  $\text{MeI}$ ) erhalten, welches mit Methyljodid zum stabilen, rot-orangefarbenen Alkylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{CH}_3]$  abgefangen werden konnte. Erstaunlicherweise scheint DPU sehr gut zu koordinieren und vermag es, Pyridin teilweise zu verdrängen. Somit ist die Bildung eines Produktkomplexes in der Katalyse sehr wahrscheinlich. Es ist also nicht ausgeschlossen, dass bei zunehmender Harnstoffkonzentration im Verlauf der Katalyse auch zunehmend DPU als axialer Ligand fungiert. Möglicherweise tritt sogar eine zunehmende Inhibierung des Katalysators durch das koordinierte Produkt DPU auf.

In Summe dürfte Schritt **VI** der geschwindigkeitsbestimmende sein, da hierfür die höchste Reaktionstemperatur benötigt wird. Die Schritte **I** bis **V** bis zum Carbamoylintermediat **k** verlaufen bei niedrigeren Temperaturen annähernd quantitativ, wie in den obigen Abschnitten gezeigt werden konnte. Nach dem nukleophilen Angriff verläuft die Reaktion gezielt bis zum Cobalt(II)-Startkomplex **a**. Primäres Katalyseprodukt ist nicht etwa MPC, sondern der Harnstoff, der in einem katalyseunabhängigen Schritt solvolysiert wird. Das heißt, dass die Katalyse auch in Abwesenheit von Methanol abläuft und dabei als Produkt DPU erhalten wird. Dies liefert einen zusätzlichen Hinweis darauf, dass der Anilin- und nicht der Methanolaktivierungszyklus durchlaufen wird.

### 2.2.5. Hydridokomplex



Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits die Bildung einer Cobalthydridspezies **f** in Folge der Eliminierungsreaktion in Schritt **VII** bzw. **XI** des Anilinaktivierungsmechanismus angesprochen. Ein direkter Nachweis oder gar Isolierung war aufgrund der hohen Reaktivität bzw. Instabilität nicht möglich. Jedoch konnte unter anderem in einem Hochtemperatur-NMR-Experiment die Stöchiometrie der Reaktion eindeutig ermittelt werden.

Gemäß Abbildung 2.82 reagiert der intermediäre Hydridokomplex **f** mit einem weiteren Äquivalent einer Cobalt(III)-Verbindung ab. Formal findet eine Homolyse der Cobalt-Wasserstoff-Bindung statt (Schritt **VIII**) und das stabile Cobalt(II)-Radikal **a** ( $d^7$  low spin) wird zurückerhalten. Die dabei freigesetzten Reduktionsäquivalente in Form von Wasserstoffradikalen finden mit den in der Katalyse auftretenden Peroxokomplexen **b** ideale Reaktionspartner (Schritt **II**). In Summe wird mit dem letzten Schritt des Mechanismus der Startkatalysator **a** über einen  $1e^-$ -Reduktionsschritt zurückerhalten und der Katalysezyklus mit ausgeglichener Massen- und Elektronenbilanz geschlossen.

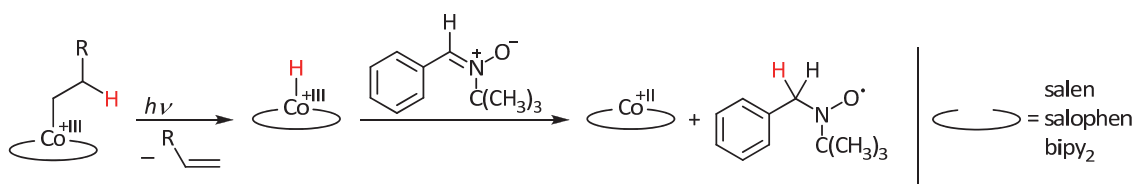
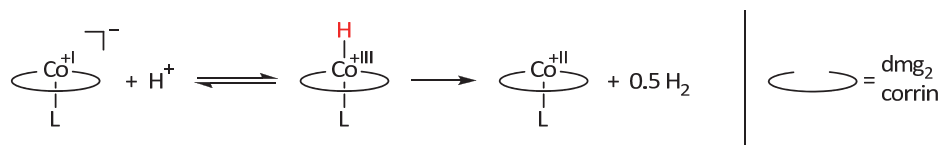


Abbildung 2.93: Von ROEWER und REHOREK beobachtete Abfangreaktion bei Photolyseexperimenten.<sup>[255]</sup>

In der Literatur werden Hydridverbindungen von Cobaltkomplexen mit vierzähligen Liganden mehrmals erwähnt. ROEWER und REHOREK beobachteten bei ihren Untersuchungen zur lichtinduzierten Spaltung von Alkyl-Co(III)-Komplexen mit Hilfe von *spin-trapping*-Experimenten ein Abfangprodukt, das nur auf die intermediäre Bildung von H-Atomen zurückzuführen ist.<sup>[255]</sup> Konkret konnten bei der Photolyse von Alkylkomplexen



$[\text{RCo}(\text{chel})\text{H}_2\text{O}]$  mit dem Reagenz Phenyl-*t*-butylnitron Wasserstoffradikale abgefangen werden, sofern der Alkyligand R am  $\beta$ -C-Atom ein Wasserstoff trug (Abbildung 2.93).



**Abbildung 2.94:** Von SCHRAUZER beschriebene Reaktion der Cobalamine und Cobaloxime.<sup>[254]</sup>

SCHRAUZER beschreibt die enorme Nukleophilie von Cobaloximanionen, die wie Vitamin B12 bereits in schwach alkalischer Lösung langsam unter Wasserstoffentwicklung über Cobalhydride als Zwischenstufe zerfallen (Abbildung 2.94).<sup>[254]</sup> Weiter beschreibt SCHRAUZER, dass sich Hydridocobaloxime wie schwache Säuren verhalten. Hydridocobaloxime konnten in einigen Fällen sogar isoliert und teilweise charakterisiert werden.<sup>[254]</sup> Die meisten sind jedoch unbeständig, vor allem wenn Stickstoffbasen als Axialliganden fungieren.<sup>[254]</sup> Durch die Verwendung von Alkyl- oder Arylphosphanen lassen sich deutlich stabilere Verbindungen erhalten.<sup>[256]</sup> Die erfolgreiche Darstellung und Isolierung von  $[\text{HCo}(\text{dmg})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$  ist allgemein ein wichtiger Hinweis auf die tatsächliche Existenz bzw. intermediäre Bildung während der Katalyse, da auch  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_2]$  in der oxidativen Carbonylierung als Katalysator mit durchaus akzeptabler Aktivität eingesetzt werden kann.<sup>[18]</sup> Lösungen von Hydridocobalaminen können nach SCHRAUZER bei der Reduktion von Vitamin B12 mit Zink in Eisessig erhalten werden und mit diversen einfachen Olefinen unter Bildung von Alkylcobalaminen, zum Beispiel mit Ethylen zum Ethylcobalamin, umgesetzt werden.<sup>[254]</sup>

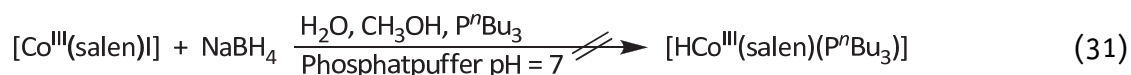
## Eigene Ergebnisse

SCHRAUZER *et al.*<sup>[256]</sup> publizierten 1971 die Synthese von  $[\text{HCo}(\text{dmg})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$ , die ihnen über Reduktion der Cobalt(III)-Halogenidverbindung mit Natriumborhydrid in einem gepufferten Wasser-Methanol-Gemisch gelang. Dabei konnten die Autoren schwarze, sehr luftempfindliche Kristalle erhalten. Als axiale Base setzten sie bewusst Alkylphosphane ein, da sie mit Stickstoffbasen eine erhöhte Labilität beobachteten.



In einem eigenen Experiment wurde versucht,  $[\text{Co}(\text{salen})]\text{SbF}_6$  **53** mit Natriumborhydrid in absolutem Tetrahydrofuran zu reduzieren (Gleichung 28). Dabei wurde eine paramagnetische Verbindung erhalten, wie die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zeigte. Es handelte nicht um  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ , welche zwar paramagnetisch ist, aber wohldefinierte Signale liefert. Bei der untersuchten Verbindung wurde nur ein Signal mit einer Breite

von etwa 50 ppm erhalten. SCHRAUZER *et al.* ordneten dem Hydridliganden ein etwas breiteres Signal bei der relativen Verschiebung von 6.0 ppm zu.<sup>[256]</sup> Dieses wies ein relatives Integral von eins auf und trat bei Einsatz von Natriumbordeuterid nicht auf. Auch ähnliche Experimente (Gleichungen 29 und 30) mit  $[\text{Co}(\text{salen})\text{I}]$  **52** in Abwesenheit sowie Gegenwart von Tri<sup>n</sup>butylphosphan führte jeweils zu weiteren paramagnetischen Verbindungen neben  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ . Deshalb wurde die Reaktion nochmals nach der Vorschrift von SCHRAUZER *et al.*<sup>[256]</sup> in einem wässrig-methanolischen Phosphatpuffer wiederholt (Gleichung 31). Wegen der beschriebenen Sauerstoffempfindlichkeit wurde in entgasten Lösungsmitteln gearbeitet. Auch in diesem Fall konnte wieder eine paramagnetische Substanz isoliert werden, bei der es sich wahrscheinlich um  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  handelte. Vermutlich waren die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund des koordinierenden Phosphins im Vergleich zum  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ -Referenzspektrum verschoben. Zudem konnte im Infrarotspektrum keine Bande für die Co-H-Bindung im Bereich des von SCHRAUZER *et al.* beschriebenen Literaturwerts von  $2240\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden.



Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die unselektiven Reaktionen auf die teilweise Reduktion der Iminfunktionalität zurückzuführen ist. Zudem wurde meist in absolutierten organischen Lösungsmitteln gearbeitet, wo lediglich eine langsame heterogene Reaktion erfolgen sollte. Möglicherweise wurden die Reaktionen schlichtweg zu früh abgebrochen, da eine Homolyse eines vermeintlichen Hydridokomplexes vermieden werden sollte.



Nachdem die Darstellung über den Weg der Reduktion nicht erfolgreich war, wurden weitere Versuche in einer anderen Richtung angestellt. In Protonierungsreaktionen des bekannten Cobalt(I)-Anions sollte eine Synthese des Hydridokomplexes möglich sein. In einem NMR-Experiment wie auch einem normalen Experiment im Schlenkkolben wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  versucht,  $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]$  mit HTFSI (Bis(trifluormethansulfonyl)amin) selektiv zu protonieren (Gleichung 32). In beiden Fällen war ein sofortiger Farbumschlag von Tiefgrün nach Rotbraun zu beobachten. Während im NMR-Experiment sofort nach Vereinigung der beiden Reagenzien ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gemessen wurde, wurde der Schlenkansatz eine Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und im Anschluss eingengt. Für das NMR-Experiment war aufgrund des Paramagnetismus keine aussagekräftige Messung möglich. Im Falle des Schlenkansatzes wurde  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  isoliert. Dies ist auf den Zerfall von

intermediären Hydridokomplexen zurückzuführen, wie dies bereits SCHRAUZER *et al.*<sup>[254]</sup> für die Hydridocobalamine und -oxime beschrieben hat (vgl. Abbildung 2.94).



Dennoch wurde in einem weiteren Experiment die Protonierung von  $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]$  versucht. Als axialer stabilisierend wirkender Ligand wurde Diphenylharnstoff zugegeben. Als Protonenquelle diente  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  mit dem nicht koordinierenden Gegenion  $[\text{BAR}^{\text{F}}] = [\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4\text{B}]$  (Gleichung 33). Im Gegensatz zum üblichen Einsatzgebiet sollte hier jedoch kein kationischer Komplex sondern ein Neutralkomplex generiert werden. Mit Zugabe der Säure trat sofort ein Farbumschlag vom intensiven Grün zu Weinrot auf, was darauf schließen lässt, dass der Komplex erfolgreich protoniert wurde. Jedoch gelang keine eindeutige Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Es lagen deutlich verbreiterte Signale ohne weitere Aufspaltung vor, was ein Hinweis auf Verunreinigungen durch paramagnetische Substanzen ist. In einem anschließenden Versuch wurde der isolierte Feststoff wieder in Tetrahydrofuran aufgenommen und mit Phenylacetylen versetzt. Im Falle eines Hydridokomplex sollte eine Hydrometallierung stattfinden und das Produkt massenspektrometrisch nachgewiesen werden können, was jedoch nicht der Fall war.

### Indirekte Belege durch Wasserstoffnachweise

Nachdem die Darstellungsversuche aufgrund der hohen Instabilität der Hydridokomplexe scheiterten, wurden Versuche zum indirekten Nachweis unternommen. Zerfällt der Cobalthydridokomplex **f** homolytisch zum stabileren  $\text{Co}(\text{II})$ -Startkomplex **a** und einem Wasserstoffradikal, sollte, wenn keine anderen Reaktionspartner zu finden sind, molekularer Wasserstoff über Rekombination der H-Atome gebildet werden. Ein Nachweis von molekularem Wasserstoff würde das intermediäre Auftreten von Hydridoverbindungen **f** somit untermauern.

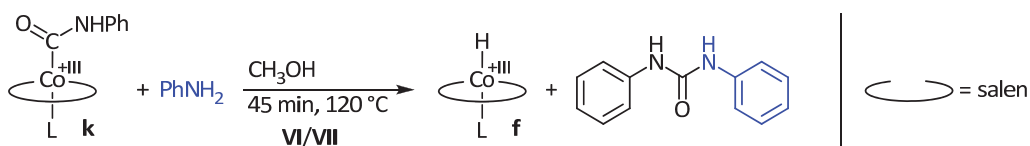
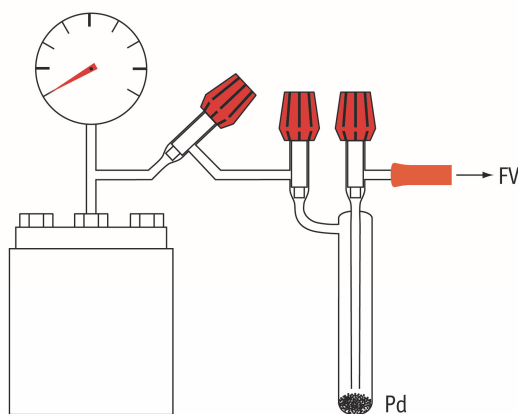


Abbildung 2.95: Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs von Anilin auf  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$ .

Als Modelreaktion für diesen Nachweis diente der in der Katalyse tatsächlich auftretende nukleophile Angriff von Anilin auf den Carbamoylkomplex **k** (Abbildung 2.95). Dabei werden in der Folge der Eliminierungsreaktion in Schritt **VII** ein Äquivalent Diphenylharnstoff sowie ein Äquivalent der Hydridospezies **f** gebildet. Ein Teil der Hydridoverbindung **f** reagiert gemäß obiger Diskussion mit einem weiteren Äquivalent Carbamoylkomplex **k**

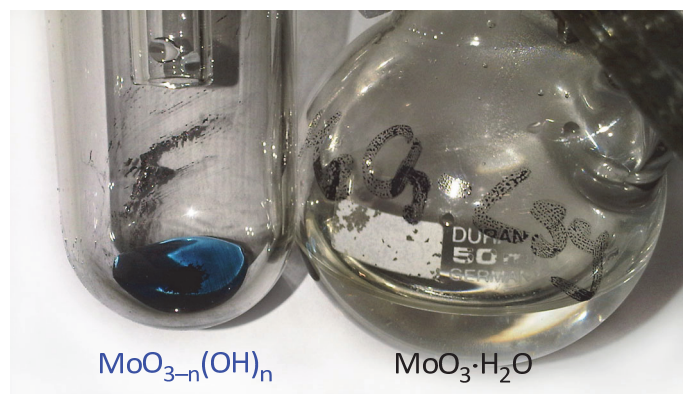
unter Freisetzung von Kohlenmonoxid, Anilin und Cobalt(II)-Komplex **a** (siehe u. a. Abbildung 2.82). Der restliche Anteil an Hydridoverbindung **f** sollte wie oben beschrieben unter Freisetzung von Wasserstoff zerfallen.



**Abbildung 2.96:** Schematische Darstellung des Aufbaus für den chemischen Wasserstoffnachweis.

Eine sehr empfindliche Nachweismethode für geringste Mengen an Wasserstoff wurde von ZENGHELIS entwickelt.<sup>[257]</sup> Diese basiert auf eine gut erkennbare Farbreaktion von Farblos zu Blau, die durch die Reduktion von Molybdän(VI)-Säure zu Molybdänblau ( $\text{MoO}_{3-n}(\text{OH})_n$ ) hervorgerufen wird. Dafür muss der Wasserstoff zunächst auf elementaren Palladium oder Platin adsorbiert werden, was sogar beim Durchleiten von Wasserstoff durch eine Lösung stattfinden kann. Wird anschließend zum adsorbierten Edelmetall eine saure Natriummolybdat-Lösung<sup>12</sup> gegeben tritt die Reduktion zu Molybdänblau ein, was an der intensiven Blaufärbung verfolgt werden kann. Bei sehr geringen Konzentrationen an Wasserstoff konnte der Autor eine helle grünlichblaue Farbe wahrnehmen. Der für die eigenen Nachweisreaktionen gewählte Aufbau ist in Abbildung 2.96 skizziert. Die Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre im Edelstahlautoklaven durchgeführt. Nach Beendigung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde über ein Metallverbindungsstück eine mit Palladiumpulver beschickte Kühlfalle angeschlossen und das Palladium durch Erhitzen auf 200 °C im Feinvakuum aktiviert. Der Hahn zur Pumpe wurde geschlossen und der Verbindungshahn zwischen Kühlfalle und Autoklav geöffnet, sodass ein Gastransfer von dem Autoklaven in die Kühlfalle stattfinden konnte. Für die Adsorption von eventuell vorhandenem Wasserstoff wurde das Palladium nach Verschließen aller Hähne erneut auf 200 °C erhitzt. Durch anschließendes Zutropfen der sauren Natriummolybdat-Lösung trat im Falle von adsorbiertem Wasserstoff eine Blaufärbung auf (Abbildung 2.97).

<sup>12</sup> Zur Herstellung der Nachweislösung wurde zunächst  $\text{MoO}_3$  in 20 %iger Natronlauge unter Bildung von Natriummolybdat  $\text{NaMoO}_4$  bzw.  $\text{MoO}_4^{2-}$  gelöst. Danach wurde mit 20 %iger Salzsäure angesäuert, wobei neben Polymolybdaten auch  $\text{MoO}_3 \cdot 1-2 \text{ H}_2\text{O}$  gebildet wird. Die Reduktion zu Molybdänblau tritt sowohl mit angesäuerten Molybdatlösungen als auch mit  $\text{MoO}_3$ -Suspensionen auf.<sup>[230]</sup>

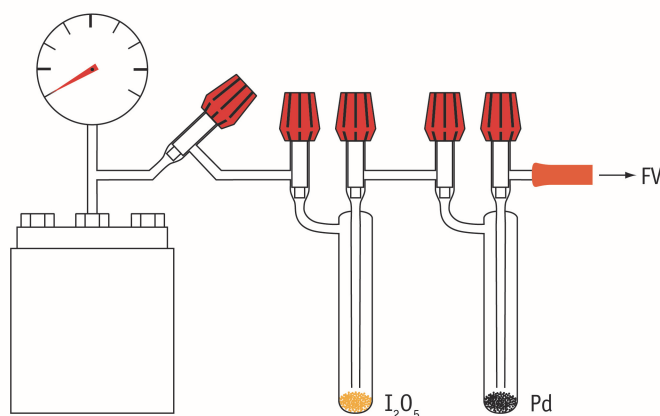


**Abbildung 2.97:** Positiver Nachweis (links); farblose saure Natrium-molybdat-Nachweislösung (rechts, siehe Fußnote 12).

In verschiedenen Blindversuchen konnte ein zuverlässiger Nachweis betätigt werden. Allerdings zeigte sich auch, dass ebenso in Spuren vorhandenes Kohlenmonoxid selbige Adsorption und Reduktion eingeht und damit als Störkomponente einen falsch positiven Nachweis hervorrufen könnte. Da beim Zerfall von Carbamoylkomplexen **k** aufgrund der Reaktion mit Hydridverbindungen **f** eine gewisse Menge an Kohlenmonoxid freigesetzt wird (vgl. Abbildung 2.82 ff. auf Seite 113), musste eine Möglichkeit gefunden werden, dieses quantitativ abzutrennen. Da Ausfrieren sicher nicht quantitativ möglich ist, wurde nach einer chemischen Abtrennmethode gesucht, die ohne weiteres mit der Nachweismethode gekoppelt werden kann.

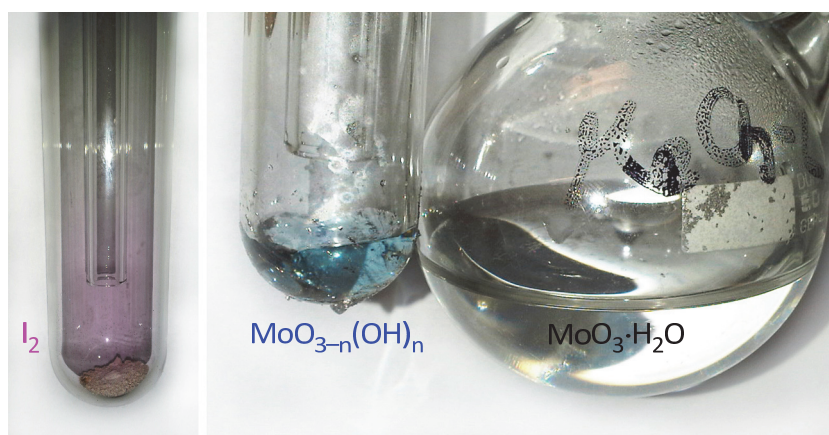


SCHÜTZE publizierte 1944, dass die bekannte Oxidation von Kohlenmonoxid mit Diiodpentoxid zu Kohlendioxid und Iod (Gleichung 34) auch bei Raumtemperatur rasch und quantitativ (auch geringste Mengen) abläuft, sofern das Diiodpentoxid vorher entsprechend aktiviert wird.<sup>[258]</sup> Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die Reaktion normalerweise bei 160 °C durchgeführt, was sicherlich ebenso noch umzusetzen gewesen wäre. Zur Aktivierung wurde reines Diiodpentoxid mit Kieselgel 60 vermengt und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Im Anschluss wurde die Mischung im Feinvakuum auf 220 °C erhitzt und mehrmals mit Stickstoff gespült. Neben dem großen Vorteil, dass das aktivierte Diiodpentoxid auch bei Raumtemperatur eingesetzt werden kann, sind auch die Lagerfähigkeit und sofortige Einsatzmöglichkeit zu erwähnen. Im Übrigen tritt mit Wasserstoff bei Raumtemperatur keine Reaktion ein, was für den hier benötigten Zweck der quantitativen Abtrennung des Störgases CO ideal ist. In weiteren Blindversuchen konnte bestätigt werden, dass Kohlenmonoxid sofort und quantitativ mit dem aktivierten Diiodpentoxid reagiert, während mit Wasserstoff keine Veränderung zu beobachten war.



**Abbildung 2.98:** Schematische Darstellung des Aufbaus für den chemischen Kohlenmonoxid- und Wasserstoffnachweis.

In Abbildung 2.98 ist der endgültige Aufbau für den selektiven Wasserstoffnachweis schematisch dargestellt. Zunächst wurde in der ersten Kühlfalle vorhandenes Kohlenmonoxid chemisch abgetrennt. Wegen des großen Überschusses an Abfangreagenz konnte davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Abtrennung gelungen ist. Da die entstehenden Ioddämpfe die Blaufärbung, vermutlich aufgrund der oxidierenden Wirkung, beeinträchtigten, wurde diese vor dem Gastransfer in die zweite Kühlfalle ausgefroren. Anschließend folgte die Adsorption von Wasserstoff aus dem Reaktionsgas auf dem aktivierten Palladium, das im Anschluss im Schutzgasgegenstrom mit Nachweisreagenz versetzt wurde. Abbildung 2.99 zeigt beispielhaft den positiven Nachweis von Kohlenmonoxid (links; zu erkennen an den violetten Ioddämpfen) sowie den positiven Nachweis auf Wasserstoff (rechts), für die untersuchte Reaktion bzgl. des nukleophilen Angriffs von Anilin auf den Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  (Schritte **VI** und **VII**).



**Abbildung 2.99:** Positiver Nachweis auf Kohlenmonoxid (links); positiver Nachweis auf Wasserstoff sowie farblose saure Natriummolybdat-Nachweislösung (rechts, siehe Fußnote 12).

Mit den gekoppelten Nachweismethoden konnte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem es möglich war, Spuren von Wasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von Kohlen-



monoxid selektiv nachzuweisen. Neben der zuverlässigen Abtrennung von CO wird zudem das Vorhandensein von Kohlenmonoxid durch die Farbveränderung von Gelb ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ) nach Violett ( $\text{I}_2$ ) angezeigt. Hierfür kann auf einen größeren apparativen und kostspieligen Aufwand wie beispielsweise auf einen Gaschromatographen verzichtet werden, sofern keine exakte Quantifizierung von Nöten ist. Mit dem Nachweis von Kohlenmonoxid konnte die Reaktionsgleichung in Abbildung 2.82 vollständig bestätigt werden.



Die durchgeführten chemischen Nachweise auf Wasserstoff und Kohlenmonoxid konnten zudem gaschromatographisch bestätigt werden. Hierfür wurde eine Gasprobe von Dr. KASTER aus der AG Prof. THAUER am Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie mittels GC/RGD analysiert. Der Nachweis im Gas Reduction Detector (RGD) beruht auf der Reduktion von HgO zu Hg durch reduzierende Gase wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid. Trifft eines dieser Gase in die auf 260–300 °C heiße HgO-Reaktoreinheit werden Quecksilberdämpfe freigesetzt (Gleichungen 35 und 36), die wiederum in einer UV-Detektor-Zelle quantifiziert werden können. Die gaschromatographische Auftrennung der beiden Gase ist notwendig, da beide gleichermaßen in der Lage sind HgO zu reduzieren. Bei der Analyse der Gasprobe konnte ein Gehalt von etwa 200 ppm Wasserstoff in der Gasphase ermittelt werden. Dies bedeutet gemäß Gleichung 37 für den verwendeten 150 mL-Autoklaven und einem molaren Volumen von  $22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  eine Gesamtmenge von  $1.3 \mu\text{mol H}_2$  in der Gasphase.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{200 \cdot 10^{-6} \cdot 0.15 \text{ L}}{22.4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}} = 1.3 \mu\text{mol} \quad (37)$$

Angesichts einer mittels HPLC ermittelten Harnstoffausbeute von 70.9 mg (0.33 mmol, 67%) scheint dieser Wert viel zu gering zu sein. Ein Teil der intermediären Hydridverbindungen **f** dürfte aufgrund der mehrmals angesprochenen Reaktion (vgl. Abbildung 2.82) von weiteren Carbamoylkomplexen **k** abgefangen werden. Dennoch müsste weiterhin eine Menge von  $84 \mu\text{mol H}_2$  gefunden werden. Da der molekulare Wasserstoff in Methanol aus der Rekombination von H-Atomen gebildet wird, ist es denkbar, dass dieser größtenteils gelöst vorliegt und deshalb die geringe Menge in der Gasphase gefunden wird. DESCAMPS *et al.*<sup>[259]</sup> ermittelten die Löslichkeit von Wasserstoff in Methanol. Bei 291.2 K und 1.29 bar ermittelten sie einen Molbruch von 0.00196, was bedeutet, dass in 9 mL Methanol maximal 0.44 mmol Wasserstoff gelöst sein können. Dies gilt allerdings nur für Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gasphase und Lösung. Während der Durchführung wurde kräftig gerührt, sodass von einer optimalen Verteilung auszugehen ist. Über die

von KATAYAMA *et al.*<sup>[260]</sup> ermittelten Löslichkeitskonstante von 0.0975 kann folgende H<sub>2</sub>-Konzentration für die Methanolphase berechnet werden:

$$c_{H_2}^l = L \cdot c_{H_2}^g = 0.0975 \cdot \frac{1.3 \mu\text{mol}}{150 \text{ mL}} = 8.45 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}} \quad (38)$$

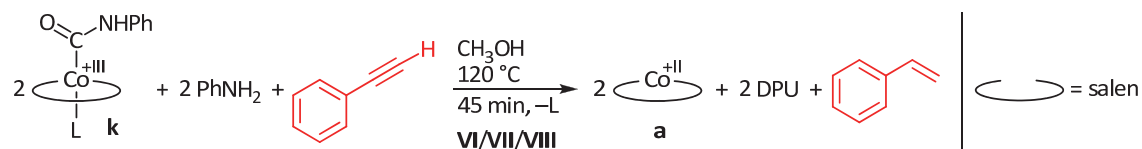
Für 9 mL Methanol ergibt sich daraus eine gelöste Stoffmenge von:

$$n_{H_2} = c_{H_2}^l \cdot V = 8.45 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}} \cdot 9 \text{ mL} = 7.6 \text{ nmol} \quad (39)$$

In Summe ist damit die mittels GC/RGD nachgewiesene Wasserstoffmenge in Lösung und Gasphase viel zu gering. Jedoch gilt unbedingt zu beachten, dass für den Edelstahlautoklaven eine EPDM-Dichtung (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) verwendet wurde. Wasserstoff ist aufgrund der geringen Molekülgröße in der Lage durch dieses Material zu diffundieren. Bei der Reaktionstemperatur von 120 °C ist der Siedepunkt von Methanol deutlich überschritten, was zu einem erheblichen Überdruck führt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der entstandene Wasserstoff unter diesen Bedingungen ausgetrieben wurde, da dieser als einzige Komponente die Dichtung passieren konnte. Zudem steigt die Wasserstoffpermeabilität von EPDM bei höheren Temperaturen deutlich an.<sup>[261]</sup> Nichtsdestotrotz bestätigt der qualitative Nachweis das Entstehen von Wasserstoff bei der untersuchten Reaktion.

### Indirekter Nachweis mittels Hydrierung von Phenylacetylen

Über die Wasserstoffnachweise konnte die Bildung der Hydridospezies **f** indirekt bestätigt werden. Die Quantifizierung der Wasserstoffmenge erlaubte jedoch nur eine qualitative Aussage über die untersuchte Reaktion, da die gefundene Menge an Wasserstoff viel zu gering war. Deshalb wurden weitere Experimente unternommen, um die Hydridverbindungen **f** beziehungsweise die aus der Homolyse stammenden H-Radikale nachzuweisen, bevor es zur Rekombination zu Wasserstoff kommt. Um dies zu bewerkstelligen musste eine unter den Reaktionsbedingungen stabile und zudem hydrierbare Verbindung gefunden werden, welche wiederum in ein stabiles hydriertes Produkt überführt wird. Für diesen Zweck wurde Phenylacetylen gewählt, welches zu Styrol hydriert werden kann. Beide Verbindungen entsprechen den gestellten Anforderungen und können mittels GC/FID einfach quantifiziert werden.

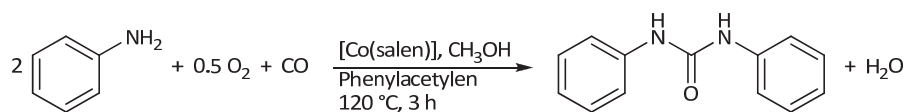


**Abbildung 2.100:** Nukleophiler Angriff von Anilin auf [Co(salen)C(O)NHPh] in Gegenwart von Phenylacetylen.



Die Modellreaktion bezüglich des nukleophilen Angriffes von Anilin auf den Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  wurde hierfür in Gegenwart von Phenylacetylen wiederholt (Abbildung 2.100). Über die Quantifizierung von Styrol sollte ein Nachweis von Hydrometallierungsreaktionen intermediärer Hydridokomplexe **f** an Phenylacetylen beziehungsweise die Addition von Wasserstoffradikalen an dem selbigen gelingen.

Die Reaktion wurde wie gehabt durchgeführt, jedoch wurden vor Beginn zehn Äquivalente Phenylacetylen zugegeben. Nach 45 min wurde durch schnelles Abkühlen im Eisbad die Reaktion gestoppt und die Reaktionsmischung gaschromatographisch analysiert. Die Quantifizierung ergab ein Peakflächenverhältnis von 95:5 zwischen Phenylacetylen und Styrol. Da für die Hydrierung von einem Äquivalent Phenylacetylen zwei Äquivalente einer Hydridoverbindung **f** notwendig sind, entspricht dies dem erwarteten Wert, da bei idealem Umsatz maximal 0.5 Äquivalente (also 5%) Styrol gebildet werden können. Die Richtigkeit des Ergebnisses wurde über einen Standard mit einem äquimolaren Phenylacetylen-Styrol-Gemisch sichergestellt. In einer Blindreaktion mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ , Anilin, Methanol und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Phenylacetylen wurde belegt, dass die Hydrierung nicht auf eine Nebenreaktion zurückzuführen ist. Hierbei trat wie erwartet keine Hydrierung ein.



**Abbildung 2.101:** Oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol in Gegenwart von Phenylacetylen.

Speziell in diesem Experiment konnte damit erfolgreich nachgewiesen werden, dass die für die Spaltung der Peroxospezies **b** (Schritt **II**) benötigten Reduktionsäquivalente in Form von Wasserstoffradikalen in den Schritten **VI** bis **VIII** tatsächlich gebildet werden. Dabei stellte sich die Frage, ob diese Radikale auch während der Katalyse abgefangen werden können. Dazu wurde die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol bei 120 °C in Gegenwart eines Überschusses von Phenylacetylen durchgeführt. Als Katalysatorbeladung wurden 5 mol% gewählt. Vor Start der Katalyse wurden fünf Äquivalente Phenylacetylen bezogen auf Anilin zugesetzt. Folgende Ergebnisse sind dabei zu erwarten (vgl. Tabelle 2.19): Gelingt es, die H-Radikale abzufangen, dürfte bei vollständigem Umsatz erneut ein Peakflächenverhältnis von 95:5 (Phenylacetylen/Styrol) zu finden sein. Das Abfangen der Wasserstoffatome hätte zur Folge, dass diese der Katalyse nicht mehr als Reduktionsäquivalente für Schritt **II** zur Verfügung stünden. Würden die Hydridokomplexe **f** beziehungsweise Wasserstoffradikale anderweitig reagieren, wie z.B. unter Spaltung der O–O-Bindung der Peroxoverbindungen **b** in Schritt **II**, dürfte kein oder nur Spuren von Styrol gefunden werden. Dass diese Reduktionsäquivalente tatsächlich auch auftreten, konnte bereits durch die obigen Experimente gezeigt werden. Als dritte

Möglichkeit könnte ein Ergebnis zwischen den beiden zuvor beschriebenen Fällen auftreten. Dies wäre immerhin der Nachweis für während der Katalyse vorhandene Hydrieräquivalente. Zudem würde deutlich, dass ein weiterer Reaktionspartner, etwa der Peroxokomplex **b**, in Konkurrenz zum Phenylacetylen als Abfangreagenz für die Wasserstoffradikale stünde.

**Tabelle 2.19:** Theoretische Peakflächenverhältnisse im Vergleich zum gefundenen Verhältnis.

	Phenylacetylen	Styrol
erwartet bei maximaler Hydrierung	95.0%	5.0%
erwartet für anderweitige Reaktion der H-Radikale	100.0%	0.0%
gefunden bei vollständigem Umsatz	99.6%	0.4%

In Tabelle 2.19 sind die beiden Grenzfälle nochmals aufgeführt. Nach der Reaktionszeit von drei Stunden konnte vollständiger Umsatz von Anilin festgestellt werden. Dagegen wurde nur eine sehr geringe, fast vernachlässigbare Menge an Styrol gefunden. Das gerundete Verhältnis beträgt 99.6:0.4% und kommt damit dem zweiten Grenzfall sehr nahe. Das Ergebnis kann also als Bestätigung von Schritt **II**, der reduktiven Spaltung der O–O-Bindung der Peroxoverbindungen **b** gedeutet werden. Dies ist durchaus vernünftig, weil dadurch für den Gesamtmechanismus in Summe eine ausgeglichene Ladungs-, Protonen- und Massenbilanz erhalten wird.

## Zusammenfassung

Bislang scheiterten alle Bemühungen, einen Hydridokomplex **f** zu synthetisieren und zu charakterisieren, obwohl Cobalthydridverbindungen für ähnliche Komplexe literaturbekannt sind und isoliert werden konnten. In eigenen Experimenten wurde beobachtet, dass  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salen})]^-$  durch Säuren protoniert werden kann und dabei unter Bildung von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  und Wasserstoff zügig zerfällt, mit der Einschränkung, dass nur der paramagnetische Cobalt(II)-Komplex nachgewiesen wurde.

Über zwei unterschiedliche Wege konnte dagegen die Wasserstoffbildung erfolgreich nachgewiesen werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Hydridokomplex **f** bei der Eliminierung von DPU tatsächlich auch gebildet wird. Über die selektive Hydrierung von Phenylacetylen gelang eine Quantifizierung der freigesetzten H-Radikale, die sich mit dem erwarteten Wert exakt deckte. Gleichzeitig wurde in einem Katalyseexperiment in Gegenwart von Phenylacetylen deutlich, dass diese Reduktionsäquivalente für das wiederholte Durchlaufen des Zyklus benötigt werden, weshalb während der Katalyse kaum Phenylacetylen zu Styrol hydriert wurde.

In Summe kann also davon ausgegangen werden, dass der Hydridokomplex **f**, wenn auch extrem kurzlebig, als Intermediat in der Katalyse auftritt. Durch Reaktion mit einer Peroxoverbindung **b** wird diese zum Startkatalysator **a** reduziert und die Peroxospezies **b** zu den Hydroxyverbindungen **h** gespalten. Dieser letzte Schritt schließt den Mechanismus zu einem bezüglich der Massen- und Elektronenbilanz ausgeglichenen Zyklus.

### 2.2.6. Alkoholyse von *N,N'*-Diphenylharnstoff

Die Modellreaktionen zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol haben gezeigt, dass der Carbamoylkomplex **k** und nicht die Methoxycarbonylspezies **d** als Schlüsselintermediat durchlaufen wird. Dabei tritt unter Bildung von Diphenylharnstoff eine rasche Aminolyse ein (Schritte **IV** und **VII**), während die Methanolyse nur bei höheren Temperaturen in Abwesenheit von Anilin beobachtet wird (Schritte **X** und **XI**). Als Hauptprodukt dieser Katalyse müsste somit der Diarylharnstoff und nicht Methyl-*N*-phenylcarbamate erhalten werden. Dennoch wird nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bis auf wenige weitere Nebenprodukte ausschließlich das Urethan gefunden.

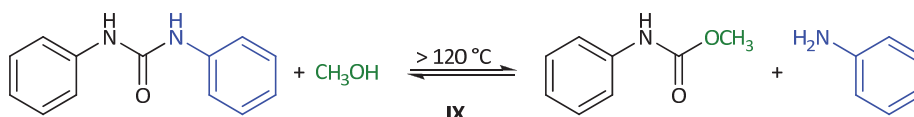


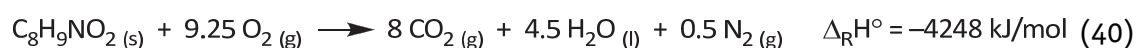
Abbildung 2.102: Methanolyse des primären Katalyseprodukts Diphenylharnstoff.

Der Grund liegt in Schritt **IX**, der katalyseunabhängigen Solvolyse des Harnstoffs zum Carbamat, die erst oberhalb von 120 °C relevant wird (Abbildung 2.102). Bei der Methanolyse wird ein Äquivalent Anilin je Äquivalent DPU freigesetzt. Da dieses mit fortschreitender Katalyse zudem dem Gleichgewicht kontinuierlich entzogen wird, wird bei sehr aktiven Katalysatorsystemen auch eine vollständige Alkoholyse beobachtet. Im Umkehrschluss folgt für weniger aktive Systeme, dass bei Reaktionsstopp eine hohe Anilinmenge und damit neben MPC auch eine gewisse Menge an DPU vorliegen dürfte. Das führt automatisch zu einer verringerten Selektivität, da diese in Bezug auf die detektierte Menge Produkt MPC bzw. verbliebene Menge Substrat Anilin berechnet wird. Konsequenterweise werden deshalb bei verlängerten Reaktionszeiten und höheren Reaktionstemperaturen im Verhältnis auch bessere Ergebnisse erzielt. Es gilt zu beachten, dass sich natürlich noch andere Effekte und Nebenreaktionen negativ auf die Selektivität auswirken (vgl. Abschnitt 2.3).

Das intermediäre Auftreten von Harnstoffen ist nicht unbekannt. Speziell bei der cobalt-katalysierten oxidativen Carbonylierung wurde dies bereits von anderen Forschergruppen beobachtet und beschrieben. BASSOLI *et al.* zeigten, dass höhere Reaktionstemperaturen mit höheren Carbamatausbeuten einhergingen, was sie auf die Methanolyse des entspre-

chenden Harnstoffs zurückführen konnten.<sup>[147]</sup> Später beschrieben auch LEUNG *et al.* und OREJÓN *et al.*, dass Harnstoffe als Intermediate beziehungsweise Katalyseprodukte auftreten.<sup>[150, 154]</sup> Aber auch bei der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol werden Harnstoffe als Katalyseprodukte gefunden, obwohl in Methanol gearbeitet wurde.<sup>[52, 87, 105]</sup> GASPERINI *et al.* bestätigen in eigenen Experimenten, dass im speziellen Fall von *N,N'*-Diphenylharnstoff eine Methanolyse erst oberhalb von 120 °C eintritt.<sup>[99]</sup> Gemäß CENINI *et al.* liegt das Gleichgewicht der Solvolyse bei 170 °C vollständig auf der Seite der Produkte.<sup>[262]</sup> Dies konnten die Autoren mit einem Kontrollexperiment belegen. Dabei stellten CENINI *et al.* nach 90 min einen Umsatz von 96% fest, obwohl nur ein etwa sechsfacher Überschuss von Methanol vorhanden war und gebildetes Anilin nicht entfernt wurde. Da die Solvolyse in der Literatur sehr gut untersucht ist, wurden keine eigenen Experimente zur weiteren Verifizierung unternommen. Die Ergebnisse der Versuche zum nukleophilen Angriff auf den Carbamoylkomplex zeigten ebenfalls, dass bei 120 °C in Methanol nur Spuren an MPC gefunden werden.

Die Befunde in der Literatur deuten darauf hin, dass es sich bei der Methanolyse des Harnstoffs um eine endotherme Reaktion handelt, da das Gleichgewicht mit zunehmender Reaktionstemperatur auf die Seite der Produkte verschoben wird. Bisher wurde die Standardreaktionsenthalpie nicht bestimmt. Diese könnte jedoch gemäß des Satz von HESS aus den Standardbildungsenthalpien aller beteiligten Verbindungen errechnet werden, sofern alle Standardbildungsenthalpien dieser Substanzen bekannt sind. Für *N,N'*-Diphenylharnstoff (s), Methanol (l) und Anilin (l) sind in der Literatur die Standardbildungsenthalpien (Tabelle 2.20), für Methyl-*N*-phenylcarbammat ein Wert für die Standardverbrennungsenthalpie (−4248 kJ/mol)<sup>[263]</sup> beschrieben.



Gemäß der Gleichung 43 sowie den bekannten Standardbildungsenthalpien von Kohlendioxid (−393.5 kJ/mol)<sup>[264]</sup> und Wasser (−285.8 kJ/mol)<sup>[264]</sup> kann die Standardbildungsenthalpie von MPC errechnet werden. Per Definition beträgt dabei die Standardbildungsenthalpie von O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> 0 kJ/mol:

$$\Delta_{\text{B}}H^\circ_{(\text{MPC})} = 8 \cdot \left(-393.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 4.5 \cdot \left(-285.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-4248 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -186.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (41)$$

Tabelle 2.20 zeigt einen Überblick über die nötigen Standardbildungsenthalpien, mit welchen die Standardreaktionsenthalpie der Methanolyse von DPU ermittelt werden kann.

**Tabelle 2.20:** Standardbildungsenthalpien für die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie der Alkoholyse von DPU.

Substanz	$\Delta_f H^\circ$ in kJ/mol
Methanol (l)	-238.9 <sup>[265]</sup>
Anilin (l)	31.3 <sup>[266]</sup>
<i>N,N'</i> -Diphenylharnstoff (s)	-116.8 <sup>[267]</sup>
Methyl- <i>N</i> -phenylcarbamate (s)	-186.1*

\* Berechnet nach Gleichungen 40 und 41.

Nach Gleichung 42 errechnet sich für die Methanolyse von DPU eine Standardreaktionsenthalpie von +200.9 kJ/mol, wonach es sich tatsächlich um eine endotherme Reaktion handelt.

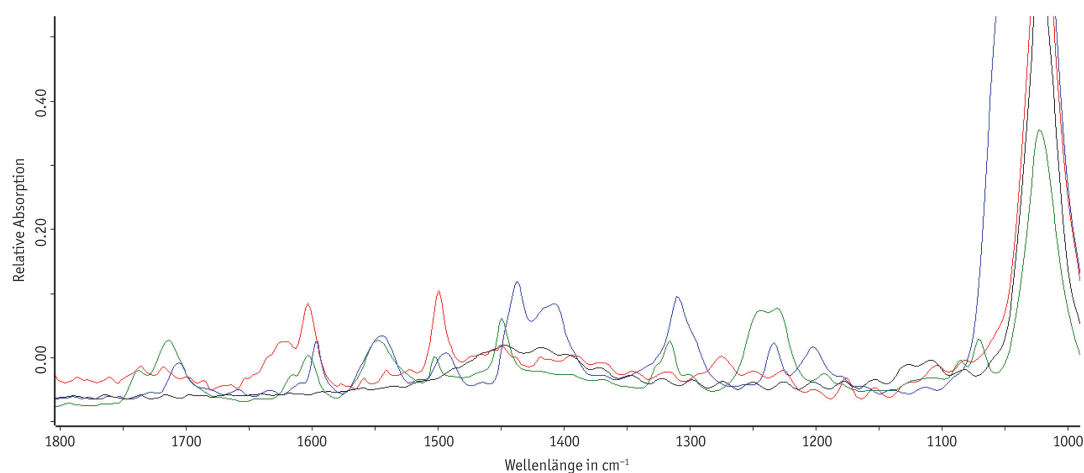
$$\Delta_R H^\circ = 31.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-186.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-238.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-116.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = +200.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (42)$$

Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur von 165 °C, aber auch wegen des großen Überschusses an Methanol sowie dem kontinuierlichen Entzug von Anilin, liegt das Gleichgewicht unter Katalysebedingungen auf der Seite der Produkte.

## 2.2.7. Weitere Untersuchungen

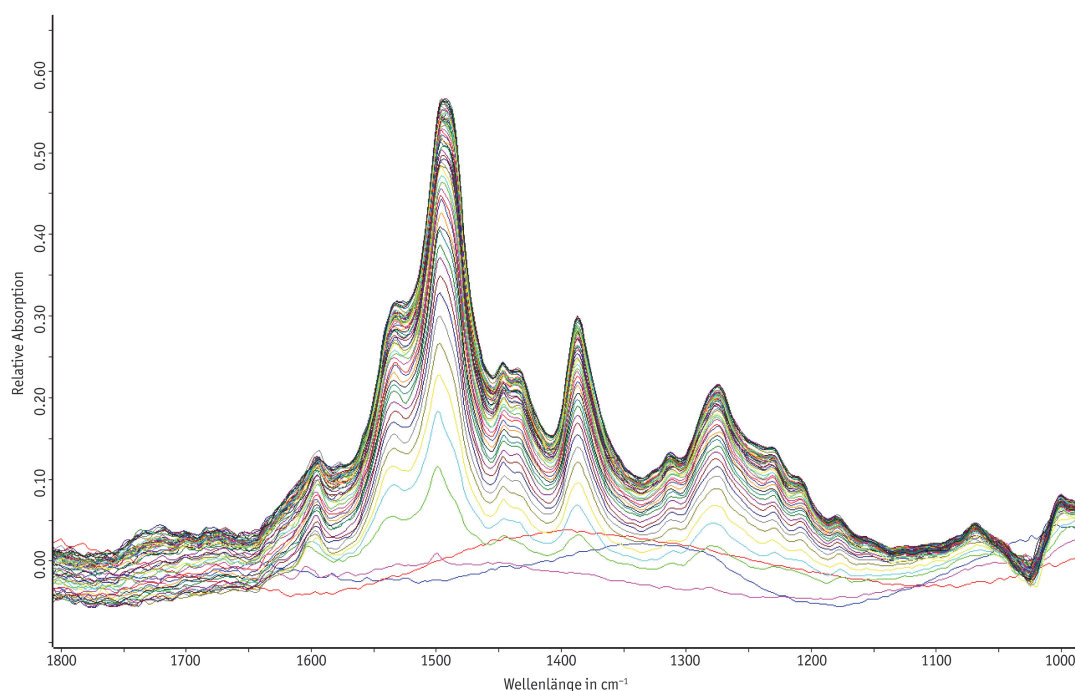
### High-Pressure-ATR-IR

Der Verlauf der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol wird aufgrund der notwendigen hohen Drücke der Reaktivgase im Edelstahlautoklaven durchgeführt. Eine Möglichkeit, um das Fortschreiten der Katalyse zu verfolgen ist eine gezielte Probennahme in regelmäßigen Abständen, was jedoch bei 165 °C und etwa 65 bar Überdruck sehr schwierig umzusetzen ist. Zudem sollte bestmöglich eine Unterbrechung der Reaktion oder starke Veränderung der Reaktionsmischung wie z. B. Verringerung des Gesamtvolumen durch die Probenahme vermieden werden. Noch aufwändiger ist das mehrmalige Durchführen der Katalyse mit unterschiedlichen langen Reaktionszeiten. Dagegen stellt eine zerstörungsfreie Online-Messmethode wie die High-Pressure-ATR-IR eine sehr komfortable Möglichkeit dar, den Katalyseverlauf ohne Eingriff von außen zu jedem beliebigen Zeitpunkt zu untersuchen. Ein Vorteil der Infrarotspektroskopie ist die relativ hohe Sensitivität in Verbindung mit einer kurzen Messzeit. Für die praktische Umsetzung einer solchen Messung muss das ATR-Diamantfenster in den Autoklaven eingebracht und über einen Flüssigkristalllichtleiter mit dem IR-Gerät verbunden werden, was in Summe ein sehr kostspieliger apparativer Aufwand ist.



**Abbildung 2.103:** Vergleich der einzelnen Substanzen im untersuchten IR-Messbereich von 1000 bis 1800 cm<sup>-1</sup>.

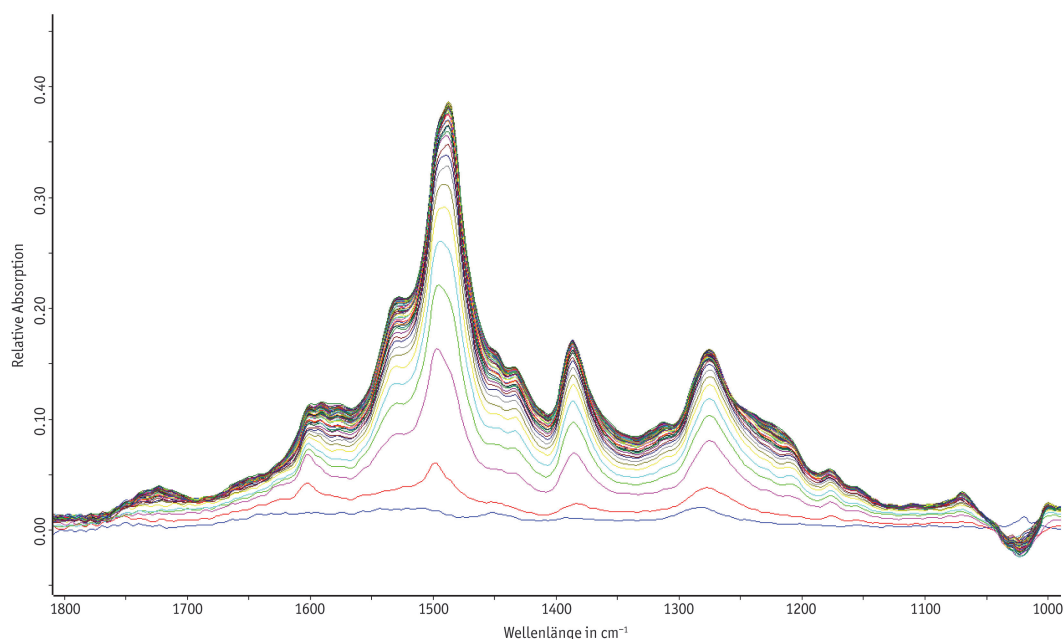
In einem Kurzprojekt am CAT Catalytic Center am ITMC der RWTH Aachen wurde in Zusammenarbeit mit Dr. ELMAS unter Leitung von Dr. MÜLLER die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit Hilfe eines High-Pressure-ATR-IRs bei verschiedenen Reaktionstemperaturen untersucht. Hierfür wurden die Katalysereaktionen in einem Edelstahlautoklaven, der mit einer Diamantsonde ausgestattet war, durchgeführt. Die Sonde war dabei nur knapp oberhalb des Bodens angebracht und über einen Flüssigkristalllichtleiter mit einem IR-Gerät verbunden. Mit Hilfe eines Gaseintragsrührers wurde das vorliegende Gasgemisch aktiv in die Lösung eingebracht. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit entsteht ab etwa 700 U/min am oberen Ende des hohlen Rührers ein Sog, wodurch das Gasgemisch angesaugt wird und in der Folge über Öffnungen in den Rührblättern wieder austritt. Dies führt zu einer deutlich besseren Durchmischung und damit zu höheren Umsätzen. Als Katalysatoren wurden [Co(salen)] bzw. [Co(salophen)] mit einer Beladung von 2 mol% eingesetzt, da beide innerhalb von drei Stunden Anilin annähernd vollständig umsetzen. Mit [Co(salophen)] kann selbst bei 120 °C etwa 94% Umsatz beobachtet werden.<sup>[18]</sup> Der Katalysator wurde jeweils zu Beginn in Methanol vorgelegt. Im Anschluss wurden die Gase nacheinander aufgedrückt und die Mischung auf Reaktionstemperatur gebracht. Danach wurde der Hintergrund aufgenommen und die Messreihe gestartet. Dabei wurde automatisch alle 60 Sekunden ein neues IR-Spektrum aufgenommen. Nach Start der Messungen folgte die Zugabe von Anilin über einen Zeitraum von zwei Minuten, wobei sofort eine Reaktion zu beobachten war. Vor allem mit zunehmender Temperatur wurde ein gesteigertes Rauschen festgestellt, was möglicherweise am niedrigen Siedepunkt des Methanols liegt. Es ist nicht bekannt, ob unter den Katalysebedingungen noch eine eindeutig flüssige Phase vorliegt. Da die Messung direkt an der Oberfläche des Diamantfensters stattfindet, sollte die Sensitivität zudem von der Dichte der Lösung abhängig sein, welche mit zunehmender Temperatur immer geringer wird. Somit ist ein direkter, quantitativer Vergleich der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen nicht möglich.



**Abbildung 2.104:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salen)] bei 135 °C.

In Abbildung 2.103 ist ein Vergleich der IR-Spektren der Edukte Methanol (schwarz) und Anilin (rot) sowie der beiden Produkte Methyl-*N*-phenylcarbammat (grün) und *N,N'*-Diphenylharnstoff (blau) für den untersuchten Messbereich von 1000 bis 1800  $\text{cm}^{-1}$  und bei Raumtemperatur abgebildet. Auf den ersten Blick wird sofort deutlich, dass im Grunde immer die Banden von mindestens zwei Verbindungen überlagern, was auf die strukturelle Ähnlichkeit der Substanzen zurückzuführen ist. Da keine Bande vollständig isoliert ohne Überlappung auftritt, sollten die nachfolgend gezeigten Abbildungen nur qualitativ betrachtet werden. Eine quantitative Reaktionsverfolgung gelang nicht, da die jeweilige Bandenzusammensetzung zu komplex war. Wären einzelne Banden eindeutig zuzuordnen gewesen, wäre eine Berechnung des quantitativen Verlaufes mit Hilfe einer Software wie PEAXACT<sup>[268]</sup> möglich gewesen. Abbildung 2.104 zeigt die Überlagerung der einzelnen IR-Spektren für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol bei 135 °C mit [Co(salen)] als Katalysator. Die Spektren wurden für die Dauer von einer Stunde in einem Zeitabstand von jeweils 60 Sekunden aufgenommen. Zu Beginn wurde noch eine sehr unruhige sinuswellenartige Grundlinie beobachtet (Rot bzw. Blau). Die zuerst auftretenden, eher schwach ausgeprägten Banden im violetten Spektrum zeigen das etwa zur Hälfte zugeführte Anilin an. Doch in den unmittelbar folgenden Spektren kann ein schneller Anstieg im gesamten Messbereich beobachtet werden (Grün und Türkis). Vor allem im Bereich um 1500  $\text{cm}^{-1}$  ist eine stark zunehmende Absorption zu beobachten. Aber auch bei etwa 1380  $\text{cm}^{-1}$  und 1275  $\text{cm}^{-1}$  ist ein sehr deutlicher Anstieg zu erkennen. Gegen Ende der Messzeit werden die jeweiligen Abstände immer kleiner, was nur noch

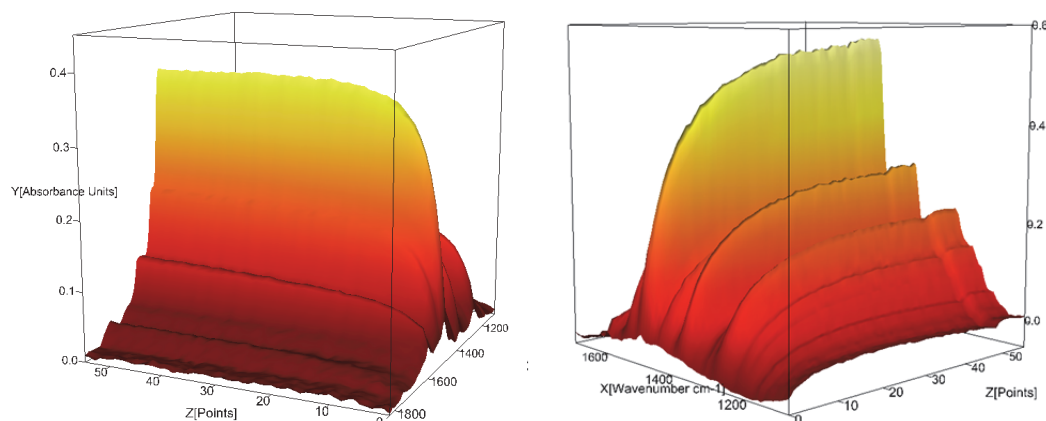
geringe Änderungen der relativen Konzentrationen anzeigt. Zu diesem Zeitpunkt war also bereits eine beträchtliche Produktmenge vorhanden.



**Abbildung 2.105:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salen)] bei 165 °C.

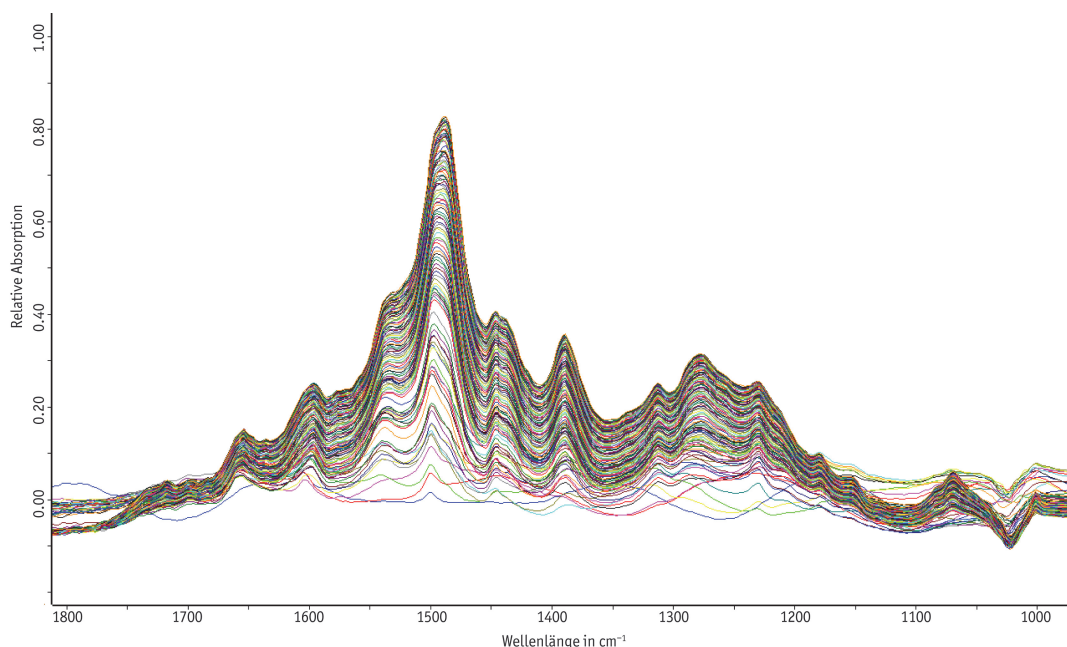
Im Vergleich hierzu ist in Abbildung 2.105 der Verlauf für die gleiche Reaktion bei 165 °C dargestellt. Auch hier kann bei denselben Wellenzahlen eine sehr schnelle Zunahme festgestellt werden. Die Abstände zwischen den ersten Messungen scheinen wesentlich größer zu sein als bei den Messungen bei 135 °C. Durch diese großen Sprünge wird die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit wiedergegeben. Im direkten Vergleich fällt die breite und eher schwache Bande zwischen 1700 und 1750  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Schulterbildung bei etwa 1210  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese deuten auf die beschleunigte Methanolyse von Harnstoff bei höheren Temperaturen hin. Bereits nach knapp sieben Minuten tritt also eine detektierbare Menge an Carbamat auf. Ordnet man die drei vor allem zu Beginn stark ansteigenden Banden vorrangig dem Harnstoff zu, werden die in den obigen Abschnitten diskutierten Ergebnisse größtenteils bestätigt. Die Katalyse läuft über eine Anilinaktivierung und Aminolyse der intermediären Carbamoylverbindung **k** unter primärer und rascher Bildung von DPU. Dazu zeitverzögert tritt die Solvolyse zum Carbamat ein, die bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt ist. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Erreichen des Plateaus für die beiden Temperaturen kann in einer 3D-Auftragung beeindruckend dargestellt werden. Die für die diskutierten Experimente resultierenden Diagramme können in Abbildung 2.106 betrachtet werden. Aufgetragen wurden die relative Absorption gegen die Wellenzahl und den jeweiligen Messzeitpunkten.



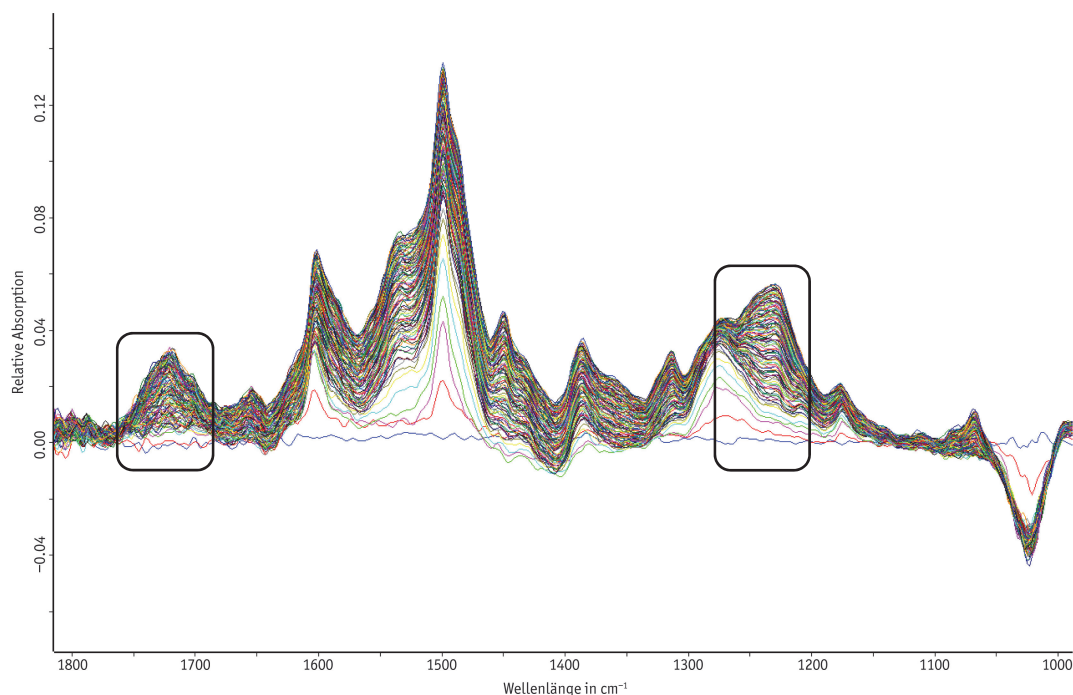


**Abbildung 2.106:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salen)] bei 165 °C (links) und bei 135 °C (rechts); jeweils 3D-Auftragung der relativen Absorption gegen die Wellenzahl und Reaktionszeitpunkt.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit [Co(salophen)] als Katalysator erhalten. Abbildung 2.107 zeigt den Verlauf bei der Reaktionstemperatur von 120 °C und einer Messzeit von 120 min. Es ist ein kontinuierlicher Anstieg der Harnstoffkonzentration zu beobachten, während die entsprechende Bande für MPC ( $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ) wenig bis gar nicht ausgebildet wird. Dies ist verständlich, da die Solvolyse von DPU erst oberhalb von 120 °C merklich eintritt. Die zugehörige 3D-Auftragung ist in Abbildung 2.109 (links) im Vergleich zur Reaktion bei 135 °C (rechts) dargestellt. Hier wird deutlich, dass selbst nach zwei Stunden das Plateau noch nicht erreicht wurde, während dies bei 135 °C bereits nach etwa 60 min der Fall ist.

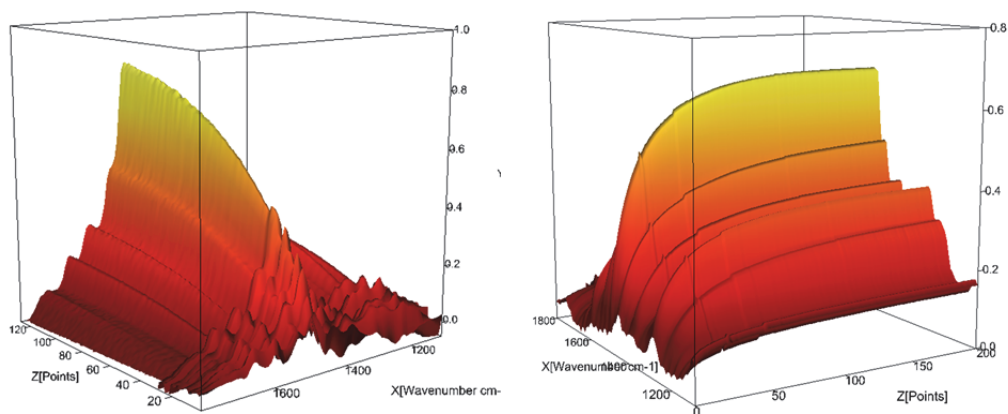


**Abbildung 2.107:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salophen)] bei 120 °C.

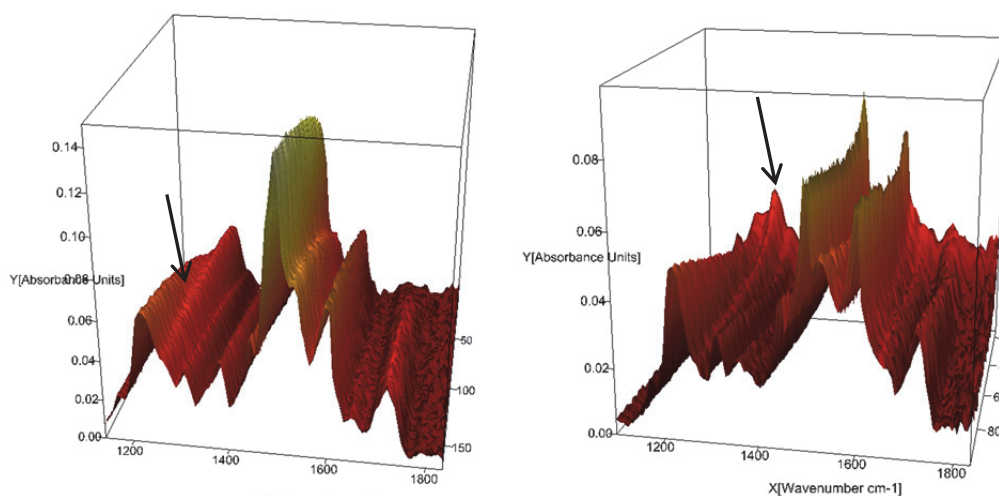


**Abbildung 2.108:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salophen)] bei 150 °C. Die zwei markierten Bandenbereiche zeigen die MPC-Bildung an.

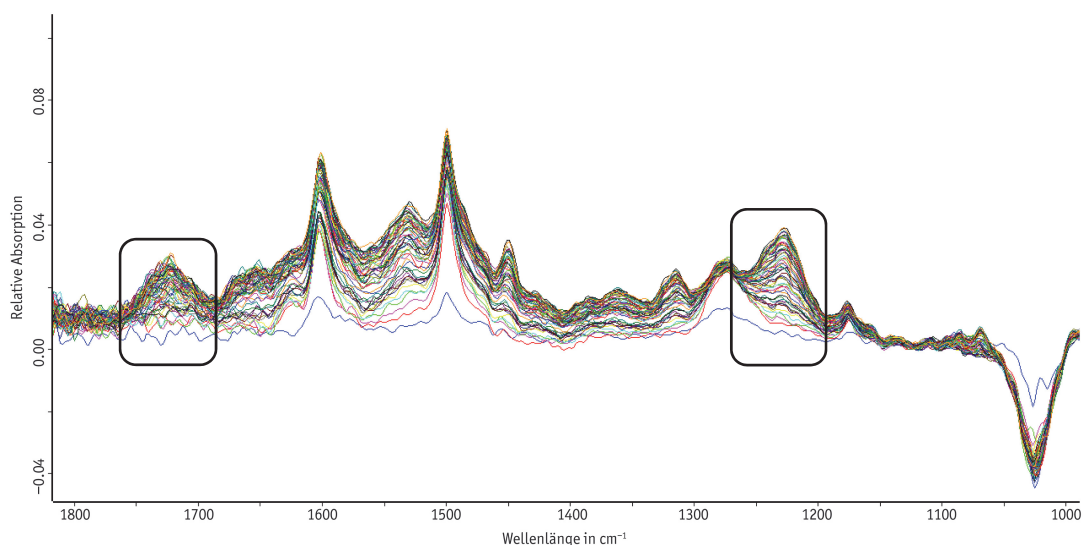
Abbildung 2.108 zeigt das Ergebnis für die Katalyse bei 150 °C. Hier tritt erstmals im Vergleich zu den bisherigen Spektren ein abweichender Verlauf auf. Die blaue Linie zeigt die Grundlinie vor Zugabe von Anilin an. Zum Zeitpunkt der Messung der darauffolgenden roten Linie ist bereits die Hälfte der Gesamtsubstratmenge zugeführt worden. Die Reaktion setzt erneut sofort ein, jedoch sind die Banden bei 1500, 1380 und 1275  $\text{cm}^{-1}$  schwächer ausgebildet als bei den bisherigen Experimenten. Dagegen tritt erstmals eine deutliche MPC-Bildung auf. Diese kann an der zunehmenden breiten Bande zwischen 1700 und 1750  $\text{cm}^{-1}$  sowie der ausgeprägten Schulter bei etwa 1225  $\text{cm}^{-1}$  festgemacht werden. Dennoch tritt weiterhin zuerst die DPU-Bildung auf. Die Auftragung zur zugehörigen 3D-Darstellung kann in Abbildung 2.110 (links) von der Rückansicht betrachtet werden. Hierbei fällt erstmals eine abnehmende Bande auf (schwarzer Pfeil). Die Bande kann dem Substrat Anilin und in Teilen auch dem Intermediat DPU zugeordnet werden. Folgerichtig nimmt die Bande mit Fortschreiten der Katalyse immer weiter ab, bis sie letztlich unter der ausgeprägten MPC-Bande verschwindet bzw. von dieser überlagert wird. Noch deutlicher kann der analoge Verlauf für die Reaktion bei 165 °C beobachtet werden (Abbildung 2.110, rechts). Bei diesem Versuch wurde aber teilweise ein starkes Rauschen wahrgenommen, was im 3D-Diagramm an den relativ zackigen Kämmen zu sehen ist. Dennoch kann eine kontinuierliche Abschwächung der Bande bei 1275  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt werden, nachdem sie innerhalb der ersten Minuten (Anilinzugabe und schnelle DPU-Bildung) ein Maximum durchlaufen hat.



**Abbildung 2.109:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salophen)] bei 120 °C (links) und bei 135 °C (rechts); jeweils 3D-Auftragung der relativen Absorption gegen die Wellenzahl und Zeitpunkt.



**Abbildung 2.110:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salophen)] bei 150 °C (links) und bei 165 °C (rechts); jeweils 3D-Auftragung der relativen Absorption gegen die Wellenzahl und Zeitpunkt. Für eine bessere Orientierung wurden die abnehmenden Banden mit einem schwarzen Pfeil markiert.



**Abbildung 2.111:** IR-Verlauf für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol mit [Co(salophen)] bei 165 °C. Die zwei markierten Bandenbereiche zeigen die MPC-Bildung an.

Im direkten Vergleich scheint es vor allem bei der idealen Katalysatortemperatur von 165 °C einen wesentlichen Unterschied zwischen [Co(salen)] und [Co(salophen)] (vgl. Abbildung 2.105 mit Abbildung 2.111) zu geben. Während es bei [Co(salen)] zunächst zur Ausbildung von deutlichen Mengen an Harnstoff kommt, scheint das im Fall von [Co(salophen)] geringer auszufallen. Stattdessen kommt es innerhalb der ersten Minuten verstärkt zur Bildung von Carbamat. Die entsprechenden Banden für DPU bei 1500, 1380 und 1275 cm<sup>-1</sup> sind viel schwächer ausgeprägt. Hierfür sind zwei Erklärungen möglich: Zum einen könnte es sein, dass die Solvolyse von DPU doch katalysatorabhängig ist. In einigen Experimenten konnte gezeigt werden, dass der Harnstoff ein guter Ligand sein kann, vor allem bei Vorliegen eines Cobalt(III)-Alkylkomplexes. Denkbar ist also, dass ein Co(III)-Komplex als Lewis-Säure die Solvolyse fördert. Im Kontext der Experimente würde das wiederum bedeuten, [Co(salophen)] fördert die Alkoholyse besser als [Co(salen)]. Eine andere Erklärung wäre im nukleophilen Angriff zu sehen. Während bei [Co(salen)C(O)NHPh] der untersuchte nukleophile Angriff von Anilin im gesamten Temperaturbereich gewinnt, könnte sich im Falle des Salophen-Derivats bei 165 °C der Alkohol durchsetzen, was zur direkten Bildung von MPC führen würde. Was tatsächlich der Fall ist, lässt sich vom aktuellen Standpunkt nur schwer beurteilen.

**Tabelle 2.21:** Katalyseergebnisse für die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol.<sup>[18]</sup>

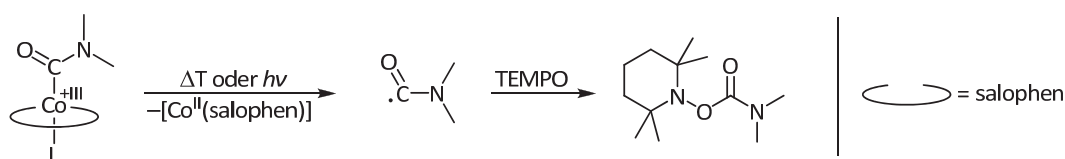
Katalysator	Umsatz in %	Selektivität* in %	Ausbeute* in %
0.5 mol% [Co(salen)]	44	61	27
0.5 mol% [Co(salophen)]	65	64	42
2.0 mol% [Co(salen)]	95	73	69
2.0 mol% [Co(salophen)]	100	91	91

\* bezüglich MPC; Reaktionsbedingungen: 165 °C, 4 bar O<sub>2</sub>, 36 bar CO, 3 h.

Betrachtet man die vorliegenden<sup>[18]</sup> Katalyseergebnisse beider Komplexe bei 165 °C, so wird bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol% eine ähnliche Selektivität bezüglich MPC gefunden, wobei die Ausbeute mit [Co(salen)] schlechter ist (Tabelle 2.21). Dagegen werden bei Katalysatorkonzentrationen von 2 mol% unterschiedliche Werte gefunden. Während mit [Co(salophen)] die Selektivität bei vollständigem Umsatz auf über 90% gesteigert wird, wird mit [Co(salen)] bei 95% Umsatz nur eine Selektivität von 73% erhalten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass [Co(salophen)] vermutlich als Cobalt(III)-Komplex die Solvolyse fördert. Würde dagegen direkt eine Methanolyse des intermediären Carbamoylkomplexes **k** (Schritt **X**) der Grund sein, müssten auch bei einer geringeren Katalysatorbeladung größere Selektivitätsunterschiede zwischen [Co(salen)] und [Co(salophen)] zu finden sein.

## Radikalmechanismus

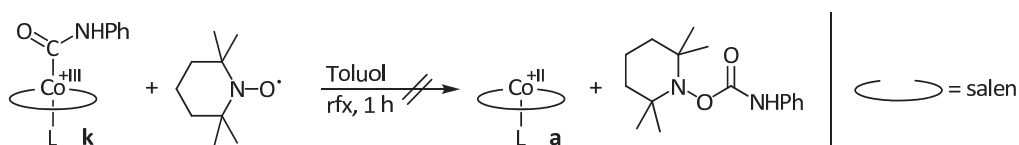
Neben der ausführlich diskutierten Methanol- und Anilinaktivierungsroute sollte noch die Möglichkeit eines radikalischen Reaktionsweges betrachtet werden. Es ist bekannt, dass Alkylcobaltkomplexe sowohl licht- als auch thermisch induziert homolytisch gespalten werden können.<sup>[254-255]</sup> Bei der Photolyse von Alkylcobaltverbindungen in Gegenwart von Alkoholen, wie dies in der untersuchten oxidativen Carbonylierung der Fall ist, werden Alkane erhalten, da die sehr kurzlebigen Radikale bevorzugt Wasserstoff aus dem Lösungsmittel abstrahieren.<sup>[254]</sup> Bei Anwesenheit von Sauerstoff werden die Alkylreste über Peroxid-Zwischenprodukte oxidiert, so dass zum Beispiel im Falle von Methylcobaltkomplexen hauptsächlich Formaldehyd erhalten wird.<sup>[254]</sup> Verläuft die Katalyse also hauptsächlich über einen radikalischen Weg, müsste eine erhebliche Menge an Formamiden erhalten werden, sofern intermediäre Carbamoylradikale H-Atome vom Lösungsmittel Methanol oder vom Substrat Anilin abstrahieren. Sollte die Rekombination zweier Radikale als Konkurrenzreaktion auftreten, müssten zudem *N,N'*-Diphenyloxamide auftreten. Jedoch sind bisher nur sehr selektive Reaktionen beobachtet worden, ohne Hinweise auf die Bildung von Oxaniliden, Oxalaten, Formamiden oder ähnlichen Nebenprodukten.



**Abbildung 2.112:** Homolyse eines *N,N*-Dimethylcarbamoylkomplexes und Abfangreaktion mit TEMPO.<sup>[232, 237]</sup>

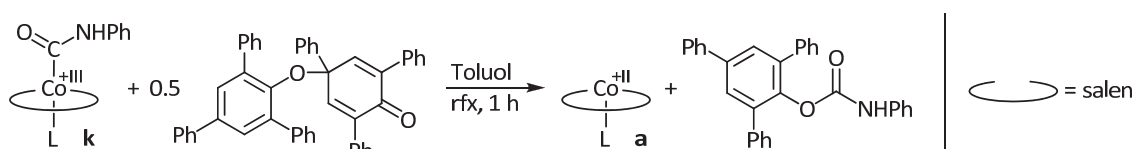
PATTENDEN *et al.* ist es gelungen, Carbamoylradikale mit TEMPO abzufangen und zu isolieren, wobei die Radikale durch Photo- oder thermische Anregung aus Carbamoylkomplexen des [Co(salophen)] generiert wurden.<sup>[232, 237]</sup> Für die thermische Spaltung reichte das Kochen in Toluol für eine Stunde aus, um nach säulenchromatographischer Aufreinigung 81% Tetramethylpiperidin-yl-*N,N*-dimethylcarbamoyl (siehe Abbildung 2.112) zu erhalten. Die photolytische Spaltung erfolgte in Dichlormethan unter Bestrahlung über einen Zeitraum von 20 Stunden. Gerade die thermische Homolyse scheint in Hinblick auf die diskutierte Katalyse interessant, da mit 120–165 °C eine ausreichend hohe Temperatur erreicht wird.

### – Eigene Ergebnisse –



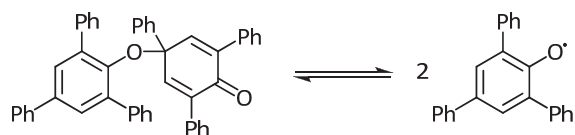
**Abbildung 2.113:** Versuchte Abfangreaktion eines C-Carbamoylradikals mit TEMPO.

In einem eigenen Experiment sollte das Literaturergebnis für den aromatischen Carbamoylkomplex  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  **67** verifiziert werden. Hierfür wurde dieser in Toluol suspendiert, mit zwei Äquivalenten TEMPO versetzt und für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt (Abbildung 2.113). Dabei wurde die Mischung etwas dunkler. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der orangefarbene Feststoff abgetrennt und das Filtrat eingengt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Komplexes zeigte, dass die eingesetzte Verbindung vollständig zurückgewonnen wurde. Im Falle einer Homolyse wäre dagegen der paramagnetische  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ -Komplex zu finden gewesen. Per Dünnschichtchromatographie konnte im Filtrat nur TEMPO nachgewiesen werden. Das zeigt, dass die Siedetemperatur von Toluol ( $111\text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht ausreicht, um das Intermediat im bedeutenden Maße homolytisch zu spalten. Dagegen konnte mit einem Hochtemperatur-NMR-Experiment zum nukleophilen Angriff von Anilin gezeigt werden, dass die Bildung von Diphenylharnstoff ausgehend von Carbamoylkomplex und Anilin bereits bei  $95\text{ }^\circ\text{C}$  auftritt und spektroskopisch verfolgt werden kann (vgl. Seite 109). Somit wird ein radikalischer Verlauf der Reaktion ausgeschlossen.



**Abbildung 2.114:** Abfangreaktion eines Carbamoylradikals mit dem 2,4,6-Triphenylphenoxyradikaldimer.

Die fehlgeschlagene Abfangreaktion unter Rückflussbedingungen wurde mit dem 2,4,6-Triphenylphenoxyradikaldimer als Abfangreagenz wiederholt. Das stabile farblose Radikaldimer liegt in Lösung mit seinen roten monomeren 2,4,6-Triphenylphenoxy-Radikalen im temperaturabhängigen Gleichgewicht vor (Abbildung 2.115).<sup>[269-270]</sup> Nach einer Stunde wurde ein violetter Feststoff abgetrennt, bei dem es sich um  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  handelte. Im Rückstand des eingengten Filtrats konnte das 2,4,6-Triphenyl-*N*-phenylcarbamat massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass auch  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  in der Lage ist, ein Carbamoylradikal freizusetzen. Warum die Reaktion mit TEMPO erfolglos war, kann indes nicht beantwortet werden.



**Abbildung 2.115:** Gleichgewicht des 2,4,6-Triphenylphenoxyradikaldimers in Lösung.

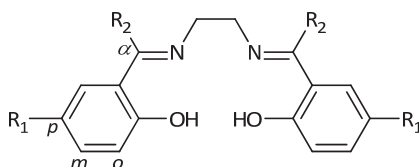
Werden die beiden obigen Versuche in Gegenwart von Anilin oder Methanol durchgeführt werden abweichende Beobachtungen gemacht. Umsetzungen von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit Anilin in Methanol bei Anwesenheit von TEMPO führen bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  zur Bildung von

Harnstoff. Dagegen konnte kein TEMPO-Carbamat oder weitere Verbindungen nachgewiesen werden. Ähnliches wurde bei der Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit Methanol bei Anwesenheit des 2,4,6-Triphenylphenoxyradikaldimers festgestellt. Bei Reaktion im Autoklaven bei 165 °C konnte nach drei Stunden lediglich MPC, etwas Anilin und das 2,4,6-Triphenylphenol detektiert werden. Das identifizierte Phenol stellt allerdings keinen Nachweis eines intermediären H-Radikals dar (vgl. Abschnitt 2.2.5), da in einer Blindreaktion bei 165 °C eine Reaktion zwischen dem Radikaldimer und Methanol zum Triphenylphenol festgestellt wurde.

Ein Vergleich der Experimente zeigt, dass nur in Abwesenheit von Anilin und Methanol Radikale abgefangen werden können. Dies bedeutet, dass keine Radikalwege beschritten werden, wenn ein polarer Reaktionsweg zur Verfügung steht, was in Gegenwart von Anilin und Methanol immer der Fall ist. Die Zurückgewinnung der Carbamoylspezies **k** nach Kochen in Toluol zeigt zudem die beachtliche Stabilität des Katalyseintermediates auf.

### Katalyseergebnisse zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol

JACOB untersuchte die Aktivität einer Vielzahl von Cobaltkatalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol zu Methyl-*N*-phenylcarbamat.<sup>[18]</sup> Bei der umfangreichen Erforschung der SCHIFF-Basen-Komplexe wurde auch der Einfluss von verschiedenen Substitutionen am Salen- bzw. Salophen-Ligandgerüst auf die Katalyseaktivität geprüft. Dabei zeigte sich, dass  $[\text{Co}(p\text{-Cl-salen})]$  (Abbildung 2.116 mit  $\text{R}_1 = \text{Cl}$  und  $\text{R}_2 = \text{H}$ ; Tabelle 2.22, Eintrag 1) bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol% der aktivste Katalysator von allen getesteten Komplexen war. Aber auch die Substitution des Azomethinprotons durch eine Methylgruppe (Abbildung 2.116 mit  $\text{R}_1 = \text{H}$  und  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ; Tabelle 2.22, Eintrag 2) führte zu einer deutlichen Steigerung von Umsatz und Ausbeute von MPC im Vergleich zum unsubstituierten  $[\text{Co}(\text{salen})]$  (Eintrag 3).



**Abbildung 2.116:** Grundgerüst von  $\text{H}_2(\text{salen})$  mit Kennzeichnung der *p*- und  $\alpha$ -Substitutionspositionen.



**Tabelle 2.22:** Literaturergebnisse<sup>[18]</sup> zur cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol.

#	Katalysator	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in h <sup>-1</sup>
1	[Co( <i>p</i> -Cl-salen)]	67	84	80	134	45
2	[Co( $\alpha$ -CH <sub>3</sub> -salen)]	43	67	64	86	29
3	[Co(salen)]	27	44	61	54	18
4	[Co(salophen)]	42	65	64	84	28

**Reaktionsbedingungen:** 11.0 mmol Anilin, 0.50 mol% Katalysator, 9.52 g Methanol, 4 bar O<sub>2</sub>, 36 bar CO, 3 h, 165 °C. **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency.

Daher stellte sich die Frage, ob sich die beiden beobachteten positiven Effekte in einem disubstituierten Cobalt-Salen-Komplex mit R<sub>1</sub> = Cl und R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> ergänzen und dadurch bessere Katalyseergebnisse als mit [Co(*p*-Cl-salen)] erhalten werden können. Ein entsprechendes Experiment (Tabelle 2.23, Eintrag 2) zeigte, dass [Co( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)] (TOF = 24 h<sup>-1</sup>) aktiver als der unsubstituierte Komplex [Co(salen)] (TOF = 18 h<sup>-1</sup>) ist. Jedoch wurden schlechtere Resultate als mit den einfach substituierten Komplexen [Co(*p*-Cl-salen)] (TOF = 45 h<sup>-1</sup>) oder gar [Co( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-salen)] (TOF = 29 h<sup>-1</sup>) erzielt. Die Selektivität war mit 63% ähnlich zu [Co(salen)] und [Co( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-salen)], aber geringer als beim Spitzenreiter [Co(*p*-Cl-salen)] (80%). Die elektronischen Effekte beider Gruppen R<sub>1</sub> = Cl und R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> scheinen konkurrierend, zumindest jedoch gegenseitig störend, zu sein.

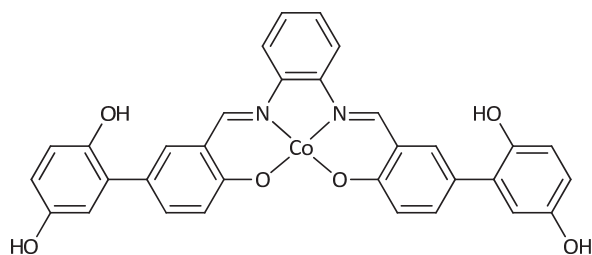
**Tabelle 2.23:** Eigene Katalyseergebnisse zur cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol.

#	Katalysator	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in h <sup>-1</sup>
1	[Co(salophen)] <b>40</b>	46	69	67	92	31
2	[Co( $\alpha$ -CH <sub>3</sub> - <i>p</i> -Cl-salen)] <b>38</b>	36	57	63	72	24
3	[Co(dhp-salophen)] <b>47</b>	18	38	47	36	12

**Reaktionsbedingungen:** 11.0 mmol Anilin, 0.50 mol% Katalysator, 9.52 g Methanol, 4 bar O<sub>2</sub>, 36 bar CO, 3 h, 165 °C. **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency.

Neben [Co( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)] wurde auch der in der palladiumkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat als Cokatalysator erfolgreich eingesetzte Komplex [Co(dhp-salophen)] untersucht (Abbildung 2.117).

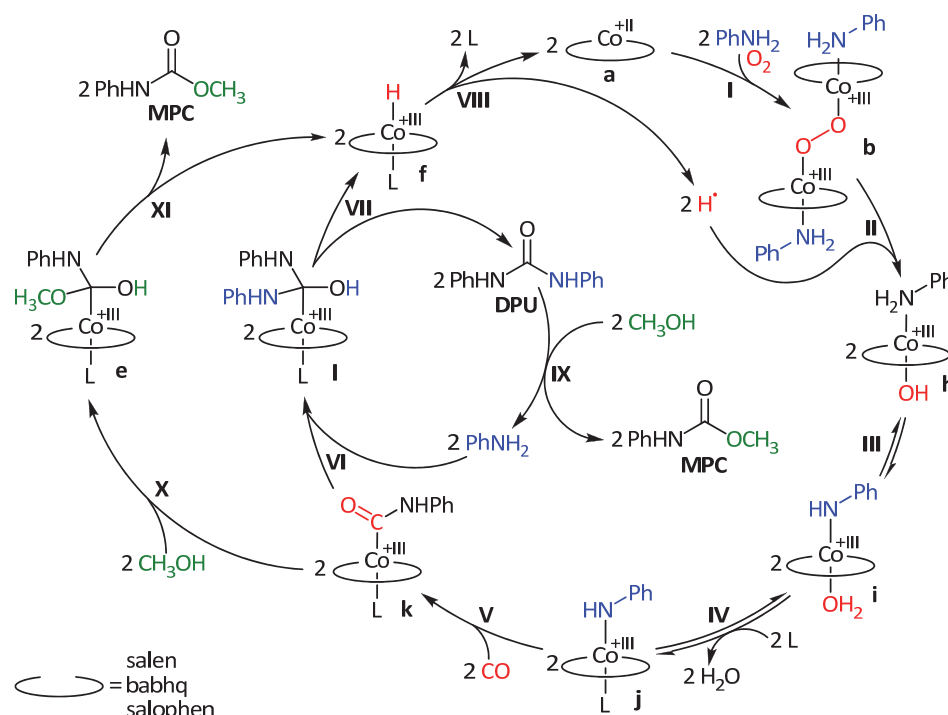




**Abbildung 2.117:** Strukturformel von  $[\text{Co}(\text{dhp-salophen})]$ .

Im Vergleich zum unsubstituierten  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  (Tabelle 2.23, Eintrag 1) wurden jedoch mit  $[\text{Co}(\text{dhp-salophen})]$  eine wesentlich geringere Ausbeute mit einer zudem schlechteren Selektivität erhalten (Eintrag 3). Die in der beschriebenen Redoxkatalyse zur Reoxidation des Palladiummetalls vorteilhaften Hydrochinoneinheiten zeigten keinen positiven Einfluss auf die oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol.

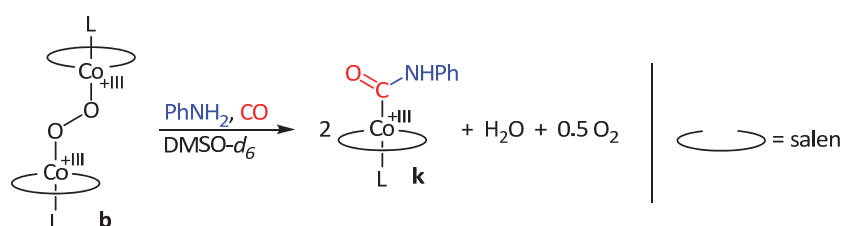
## 2.2.8. Zusammenfassung



**Abbildung 2.118:** Katalysezyklus über die Anilinaktivierungsroute ausgehend vom jeweiligen Cobalt(II)-Komplex.

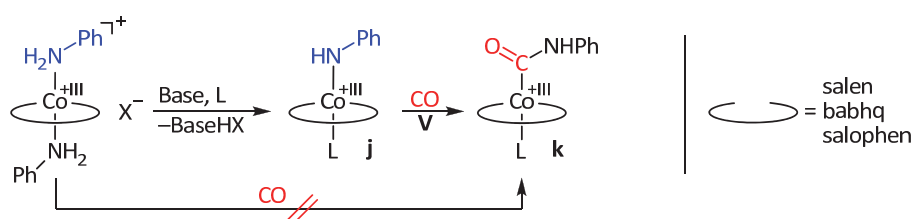
Die in Abbildung 2.118 dargestellte Anilinaktivierungsroute wurde in obigen Abschnitten bezüglich der einzelnen Schritte ausführlich diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse und Aussagen werden an dieser Stelle noch einmal zusammenfassend wiedergegeben. Die Untersuchungen zeigen, dass die Methanolaktivierungs- im Vergleich zur Anilinaktivierungsroute für die eigentliche Katalyse keine Rolle spielt. Ähnlichkeiten sind dennoch vorhanden. So beginnt die Katalyse im ersten Schritt mit der reduktiven Aktivierung von

Sauerstoff, der Oxidation von Cobalt(II)-Katalysatoren zu dinuklearen Peroxoverbindungen **b**. Ob hierbei tatsächlich Anilin als axialer Ligand auftritt konnte nicht geklärt werden, ist aber zu Beginn bei hoher Anilinkonzentration plausibel. Später könnten Methanol oder Harnstoff diese Position einnehmen. Mit der Darstellung von literaturbekannten  $\mu$ -Peroxoverbindungen konnte Schritt **I** bestätigt werden. Mit einem Kontrollexperiment konnte gezeigt werden, dass ausgehend von diesen eine Umsetzung zum Schlüsselintermediat (Carbamoylkomplex **k**) gelingt (Abbildung 2.119). Dadurch wurde die Kombination aus den Schritten **II** bis **V** bestätigt.



**Abbildung 2.119:** Umsetzung diverser  $\mu$ -Peroxoverbindungen mit Anilin und Kohlenmonoxid.

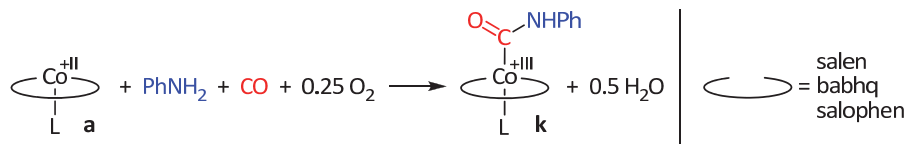
Die Synthese der wichtigen Anilidoverbindungen **j** war bisher nicht erfolgreich. So konnte ausgehend von einer Peroxoverbindung ein Produkt der oxidativen Kupplung zweier Anilinmoleküle als Einkristall erhalten werden, jedoch ist der genaue Entstehungsweg über Anilidoverbindungen spekulativ. Weitere Syntheserversuche über diverse kationische Bis-anilinokomplexe scheiterten ebenso wie Syntheserouten ausgehend von Methoxy- oder anderen Cobalt(III)-Verbindungen. Dass die Umsetzung der Methoxykomplexe **c** zu den Anilidoverbindungen **j** nicht freiwillig ablaufen sollte, konnte mit Hilfe theoretischer Berechnungen bestätigt werden. Dadurch wird einmal mehr deutlich, dass eine Methanolaktivierung nicht bevorzugt abläuft.



**Abbildung 2.120:** Versuchte Darstellung eines Anilidokomplexes ausgehend von einem Bis-anilinokomplex.

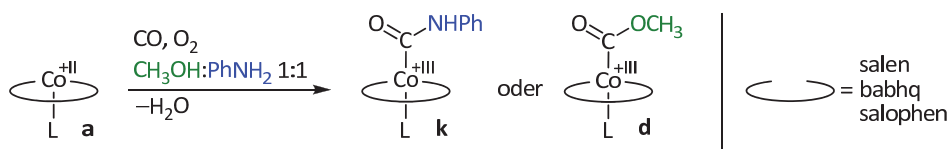
Dennoch gibt es deutliche Hinweise auf die Existenz einer Anilidoverbindung **j**. So konnte in zwei Experimenten gezeigt werden, dass eine CO-Insertion in eine Co-N-Bindung eines Bis-anilinokomplexes nur in Gegenwart einer Base stattfindet (Abbildung 2.120). Dadurch konnte Schritt **V** im Wesentlichen bestätigt werden. Dass eine Isolierung nicht gelang, dürfte an der hohen Reaktivität festzumachen sein. Ähnlich wie bei den Hydridoverbindungen **f** könnte eine Homolyse und dadurch Zerfall der Verbindung eintreten, sofern

nicht die sehr rasche und exergonische Insertion von Kohlenmonoxid eintritt. Aber auch direkte Reaktionen unter Übertragung eines Amidorestes sind denkbar. Konkret konnte beispielsweise in einer Kristallstruktur Austausch eines Fluoridliganden am  $\text{SbF}_6^-$ -Anion durch  $\text{PhHN}^-$  festgestellt werden.



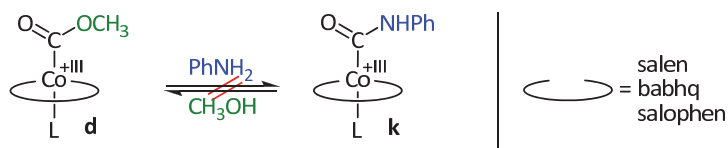
**Abbildung 2.121:** Synthese der Carbamoylkomplexe **k** unter katalyseähnlichen Bedingungen.

Obwohl von einigen Arbeitsgruppen die Carbamoylverbindungen **k** als Intermediate längst postuliert wurden, konnten diese in dieser Arbeit erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Der besondere Charme besteht zudem in der Darstellung unter katalysenahen Bedingungen im Autoklaven in sehr guten Ausbeuten. Dabei ist nicht nur die Atomökonomie attraktiv, sondern besonders der Beweis, dass diese Carbamoylverbindungen tatsächlich in der Katalyse aus den Edukten Cobalt(II)-Katalysator, Anilin, Sauerstoff und Kohlenmonoxid gebildet werden können (Abbildung 2.121). Interessanterweise war diese Darstellung ausgehend von *N*-Methylanilin nicht ohne weiteres möglich. Hier kam es zur Dealkylierung des Substrates, was in Hinblick auf das tatsächliche Auftreten des *N*-Methylanilins als Nebenprodukts während der Katalyse eine wichtige Beobachtung darstellt.



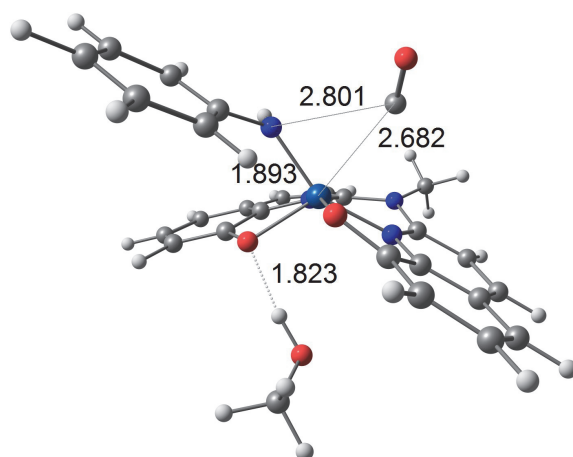
**Abbildung 2.122:** Konkurrenzexperiment für die Substrate Methanol und Anilin.

Viel bedeutender ist jedoch das Ergebnis der durchgeführten Konkurrenzreaktionen zwischen Methanol und Anilin mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  (Abbildung 2.122). In allen Fällen setzte sich eindeutig Anilin als Reaktant durch, was eine ausschließliche Bildung der Carbamoylverbindungen **k** zur Folge hat. Da die Bildung der Carbamoylspezies **k** ausgehend von der Methoxycarbonylverbindung **d** ausgeschlossen werden konnte (Abbildung 2.126), scheint damit das primäre Durchlaufen einer Methanolaktivierung zweifelsfrei widerlegt zu sein.



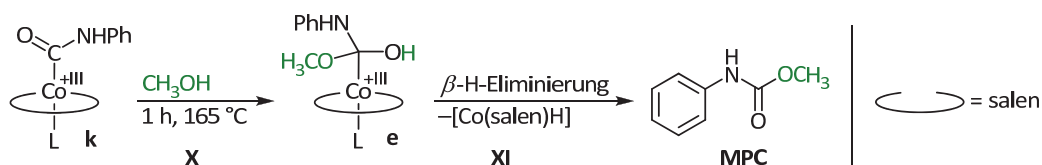
**Abbildung 2.123:** Kein Gleichgewicht zwischen Methoxycarbonyl- und Carbamoylkomplex nachweisbar.

Mit Hilfe theoretischer Rechnungen gelang die Aufklärung der CO-Insertion in die Cobalt-Stickstoffbindung einer Anilidoverbindung. Dabei konnte ein von der klassischen 1,1-*migratory insertion* abweichender Mechanismus ermittelt werden. Die für die Insertionsreaktion notwendigen *cis*-ständigen Koordinationsstellen werden durch eine Verdrillung der tetradentaten Chelatliganden zur Verfügung gestellt. Ein zugehöriger Übergangszustand konnte sowohl für die Anilin- (Abbildung 2.124) als auch für die Methanolaktivierungsroute gefunden werden.



**Abbildung 2.124:** Berechneter Übergangszustand für die CO-Insertionsreaktion zum Carbamoylkomplex.

Es folgt mit den Schritten **VI** und **VII** die Aminolyse des Carbamoylintermediats unter Freisetzung des organischen Katalyseprodukts *N,N'*-Diphenylharnstoff und eines bisher nicht isolierten Hydridokomplexes (Abbildung 2.126). Aber es konnte auch gezeigt werden, dass in Abwesenheit von Anilin auch eine Umsetzung mit Methanol (Schritte **X** und **XI**) direkt zum Zielprodukt Methyl-*N*-phenylcarbammat in sehr guten Ausbeuten möglich ist (Abbildung 2.125).



**Abbildung 2.125:** Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs von Methanol auf  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$ .

In einem Konkurrenzexperiment zwischen Anilin und Methanol mit dem Carbamoylkomplex **k** gewinnt Anilin, selbst wenn es deutlich im Unterschuss vorliegt. Damit ist klar, dass der Harnstoff das Katalyseprodukt unter kinetischer Reaktionskontrolle darstellt. Erst ist einer anschließenden Solvolyse wird das Produkt MPC unter Gleichgewichtsbedingungen bei hohen Temperaturen gebildet (Abbildung 2.127). Dabei wird ein Äquivalent des Substrates Anilin, welches den Zyklus erneut durchläuft, zurückerhalten.

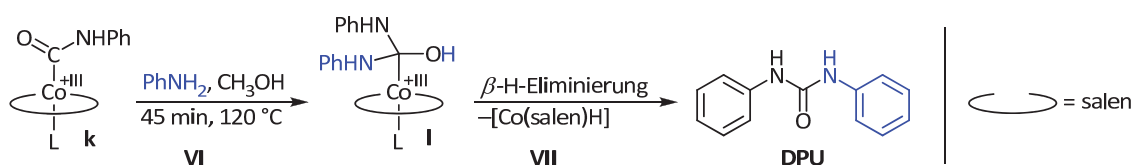


Abbildung 2.126: Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs von Anilin auf [Co(salen)C(O)NHPh].

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit [Co(salen)] bzw. [Co(salophen)] bei verschiedenen Temperaturen konnten mit Hilfe von Online-ATR-IR-Experimenten eindrucksvoll gezeigt werden. Überraschenderweise scheint mit [Co(salophen)] bei 165 °C die MPC-Bildung im Vergleich sehr schnell zu erfolgen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass in manchen Fällen eine Katalysatorabhängigkeit der DPU-Solvolyse besteht. Die bessere LEWIS-Säure [Co<sup>III</sup>(salophen)]<sup>+</sup> ist der schwächeren [Co<sup>III</sup>(salen)]<sup>+</sup> hierbei unterlegen.



Abbildung 2.127: Solvolyse von Diphenylharnstoff zu Methyl-*N*-phenylcarbamate.

Der angesprochene Hydridokomplex **f**, der in Folge der β-H-Eliminierung in Schritt **VII** entsteht, konnte dagegen nur indirekt nachgewiesen werden. Dies gelang zum einen durch die qualitativen Nachweise von molekularem Wasserstoff, welcher bei Modellreaktionen zum nukleophilen Angriff von Anilin gebildet wurde. Zum anderen konnten die Hydridäquivalente mit Phenylacetylen quantitativ abgefangen und dadurch bewiesen werden, dass je Carbamoylintermediat **k** ein H-Radikal freigesetzt wird (Abbildung 2.128).

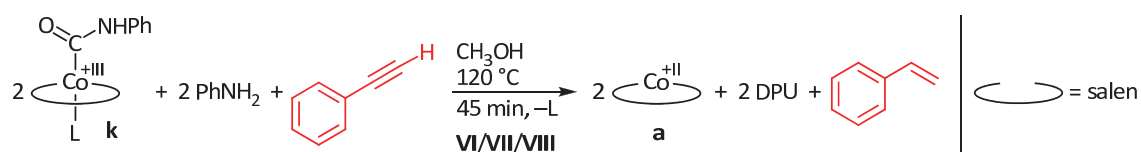


Abbildung 2.128: Nukleophiler Angriff von Anilin auf [Co(salen)C(O)NHPh] in Gegenwart von Phenylacetylen.

Diese Reduktionsäquivalente sind jedoch nicht überschüssig, sondern werden für Schritt **II** benötigt, wo die μ-Peroxoverbindungen **b** formal zu Hydroxokomplexen gespalten werden. Dadurch wird die Bildung der Amidoverbindung **j** eingeleitet, die sofort durch CO-Insertion zum Carbamoylkomplex **k** umgesetzt werden. Durch die Reaktion der Hydridspezies **f** mit den Peroxoverbindungen **b** werden nicht nur die Schritte zum Schlüsselintermediat **k** eingeleitet, sondern auch der Startkomplex **a** zurückerhalten und damit der Zyklus geschlossen.

Als stabilste Verbindung im Katalysezyklus wurde der Carbamoylkomplex **k** identifiziert. Die Cobalt-Kohlenstoffbindung kann oberhalb von 110 °C homolytisch gespalten werden, sofern ein Radikalfänger anwesend ist. Aufgrund der beachtlichen Stabilität sind die hohen Reaktionstemperaturen von Nöten. Während das Intermediat auch bei Raumtemperatur gebildet wird, reagiert es erst bei erhöhten Temperaturen in nennenswerter Geschwindigkeit. Damit dürfte die Aminolyse (Schritt **VI**) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse sein. Ist dieser erfolgt, werden alle weiteren Schritte ohne Aufwand durchlaufen. Eine Ausnahme stellt dabei die Alkoholyse des Harnstoffs dar, die erst oberhalb von 120 °C eintritt. Diese ist jedoch unabhängig vom restlichen Zyklus und damit kein geschwindigkeitsbestimmendes Kriterium.

Es kann zusammengefasst werden, dass der Mechanismus der oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol im Wesentlichen aufgeklärt wurde. Dabei treten Einelektronen-Redoxschritte auf, weshalb der Cobaltkatalysator in den Oxidationsstufen +II und +III auftritt. Da Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt wird, wird Wasser als stöchiometrisches und einziges Nebenprodukt gebildet. In Summe bleibt zu erwähnen, dass die Modellreaktionen unter definierten Bedingungen durchgeführt wurden. Wird die Katalyse im Batch-Betrieb gefahren, hat dies im Reaktionsverlauf veränderte Konzentrationsverhältnisse zur Folge. Die veränderten Bedingungen können dazu führen, dass ursprünglich nicht favorisierte Wege zunehmend in den Vordergrund treten (z. B. Methanolaktivierungsroute) und dadurch einen anderen Verlauf zur Folge haben. Dies kann beispielsweise mit *constant-flow*-Reaktoren umgegangen werden.

## 2.3. Neben- und Hintergrundreaktionen

Kaum eine chemische Reaktion verläuft zu 100% selektiv zu nur einem Wunschprodukt. Gerade bei der Katalyse gibt es zudem immer eine gewisse Substratbreite. Auch sind die Aktivitäten und damit auch die Produktbildung häufig von den vorliegenden Stoffkonzentrationen abhängig, die sich, wenn nicht unter *constant-flow*-Bedingungen gearbeitet wird, im Verlauf einer Reaktion kontinuierlich verändern. Auch bei der untersuchten cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol können einige Neben- und Hintergrundreaktionen beziehungsweise Nebenprodukte gefunden werden.

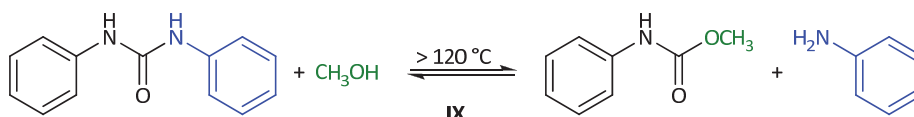
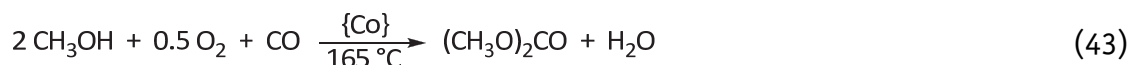


Abbildung 2.129: Methanolysse des primären Katalyseprodukts *N,N'*-Diphenylharnstoff.

Die wichtigste Hintergrundreaktion wurde bereits in Abschnitt 2.2.6 diskutiert. Es handelt sich um die Solvolyse des Katalyseprodukts *N,N'*-Diphenylharnstoff (Abbildung 2.129). Diese Reaktion ist dafür verantwortlich, dass nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei 165 °C hauptsächlich Methyl-*N*-phenylcarbamate und nicht das Intermediat DPU gefunden wird. Es handelt sich um eine stark temperaturabhängige Reaktion, die erst oberhalb von 120 °C merklich auftritt.

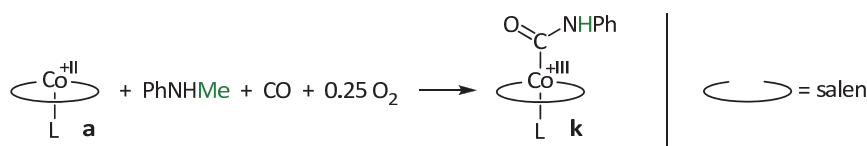


Im Abschnitt 2.1 wurde bereits ausführlich die Methanolaktivierungsrouten diskutiert. Es ist bekannt, dass die in der untersuchten Katalyse aktiven Cobaltkomplexe mit tetradentaten Chelatliganden auch in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat als Katalysatoren gemäß Gleichung 43 eingesetzt werden können.<sup>[225]</sup> Als Schlüsselintermediate dürften die untersuchten Methoxycarbonylkomplexe **d** durchlaufen werden. In den eigenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass ein nukleophiler Angriff von Anilin auf diese Intermediate eher unwahrscheinlich ist. Dagegen wird nach Angriff von Methanol in guter Ausbeute Dimethylcarbonat (Schritte **VII** und **VIII**) gebildet. Nimmt also die Anilinkonzentration im Verlauf der Katalyse immer weiter ab, kommt es in zunehmendem Maße zur oxidativen Carbonylierung von Methanol zu DMC. In einem technischen Prozess könnte dieser Verbrauch an Sauerstoff und Kohlenmonoxid durch eine kontinuierliche Zufuhr von Anilin umgangen werden.



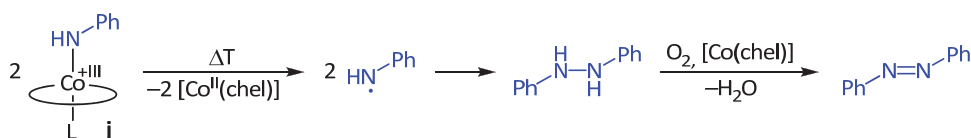
Bei der optimalen Reaktionstemperatur von 165 °C fungiert Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel während es unter kinetischer Kontrolle bei etwa 90 °C Methoxycarbonylie-

rungsmittel eingesetzt werden kann (siehe Abschnitt 2.1.3). Dies konnte in eigenen Untersuchungen konkret für Anilin bestätigt werden. Unter Katalysebedingungen tritt eine Methylierung zu *N*-Methylanilin auf (Gleichung 44), welches auch tatsächlich als Nebenprodukt in geringen Mengen gefunden werden kann. Dieses kann jedoch wieder unter Dealkylierung in den eigentlichen Mechanismus zurückgeführt werden, wie eigene Experimente zeigen (vgl. Abschnitt 2.2.3 bzw. Abbildung 2.130). Ob die Demethylierung im Vergleich zur Katalyselaufzeit schnell genug eintritt, kann indes nicht gesagt werden.



**Abbildung 2.130:** Eingetretene Dealkylierungsreaktion bei der Darstellung eines Carbamoylkomplexes.

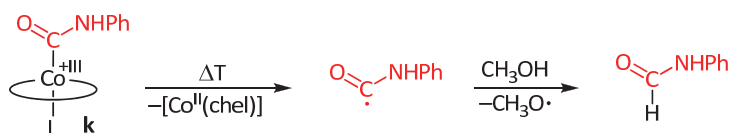
Ein häufig beschriebenes Nebenprodukt ist Azobenzol.<sup>[18, 147-148, 151]</sup> BENEDINI *et al.* untersuchten bereits 1985 die [Co(salen)]-katalysierte Oxidation von aromatischen Aminen mit Sauerstoff.<sup>[240]</sup> Sie konnten vor allem für *o*-Aminophenol eine hohe Ausbeute von korrespondierenden Azoderivat isolieren. Die Autoren vermuten eine Reaktion zwischen einem Superoxid des Cobaltkomplexes und dem Anilinderivat. Kontrollexperimente zeigten, dass ohne den Katalysator keine Reaktion eintrat. In den eigenen Experimenten zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol konnte eine sehr hohe Reaktivität der vermeintlich synthetisierten Anilidoverbindungen **j** beobachtet werden. Die theoretischen Berechnungen stützen zudem die Instabilität dieser Verbindungen. Es ist also möglich, dass es unter den Katalysebedingungen teilweise zu einer Homolyse intermediärer Anilidoverbindung **j** kommt, bevor eine CO-Insertion zum stabilen Carbamoylkomplex **k** stattfindet. Über die Rekombination zweier Aminylradikale würde 1,2-Diphenylhydrazin gebildet werden, welches unter den oxidativen Bedingungen zu Azobenzol oxidiert werden würde. SAMSEL und KOCHI zeigten in ihren Versuchen, dass diese Oxidation auch bei nur katalytischen Mengen von [Co(salen)] bereits bei Raumtemperatur sehr schnell abläuft.<sup>[271]</sup> Es gilt zu beachten, dass bei der versuchten Darstellung der Anilidokomplexe in Abschnitt 2.2.2 nicht explizit nach 1,2-Diphenylhydrazin als Nebenprodukt gesucht wurde, weshalb es sich bei dem in Abbildung 2.131 gezeigten Darstellungsweg um ein Postulat handelt.



**Abbildung 2.131:** Postulierter Entstehungsweg des Nebenprodukts Azobenzol.

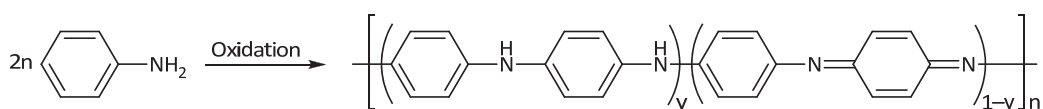


Auch das selten beobachtete<sup>[18]</sup> Nebenprodukt Formanilid könnte auf die thermische Homolyse eines Intermediates zurückzuführen sein. Kommt es zur Spaltung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung der Carbamoylspezies **k**, könnte das freigesetzte Carbamoylradikal aus dem Lösungsmittel oder dem Substrat ein Wasserstoffatom abstrahieren und das Formanilid bilden (Abbildung 2.132). Wie in Abschnitt 2.2.7 beschrieben, ist es in einem Experiment gelungen, ein Carbamoylradikal allerdings nur in Abwesenheit einer weiteren protischen Verbindungen abzufangen.



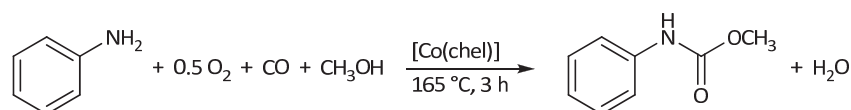
**Abbildung 2.132:** Postulierter Entstehungsweg des Nebenprodukts Formanilid.

In ihren Untersuchungen zur [Co(salen)]-katalysierten Oxidation von aromatischen Aminen mit Sauerstoff beschrieben BENEDINI *et al.* auch die Bildung von polymeren Verbindungen.<sup>[240]</sup> Dabei dürfte es sich mit Polyanilin um ein weiteres Nebenprodukt handeln, welches auch bei der untersuchten Katalyse auftritt.<sup>[18]</sup> Polyanilin ist ein industriell wichtiges, elektrisch leitfähiges Polymer, welches über Oxidation aus Anilin erhalten werden kann (Abbildung 2.133).<sup>[272]</sup> Die Eigenschaften dieses Polymers wie z. B. die Farbe und die elektrische Leitfähigkeit sind stark vom jeweiligen Oxidationszustand abhängig. Zu unterscheiden sind Leucoemeraldin (reduziertes Polymer,  $y = 1$ ), Emeraldin (halb oxidiertes Polymer,  $y = 0.5$ ) und Pernigranilin (oxidiertes Polymer,  $y = 0$ ).<sup>[273]</sup> Durch Protonierung oder nachfolgende Oxidation mit Chlor können diese Eigenschaften weiter angepasst werden.<sup>[273]</sup> Auf diesem Wege können dotierte Polymere für diverse elektronische Bauteile hergestellt werden.

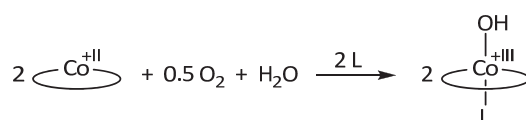


**Abbildung 2.133:** Bildung von Oligo- und Polyanilin über die Oxidation von Anilin (idealisierte unverzweigte lineare Form).

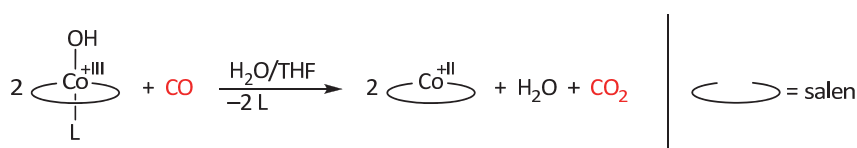
In der oxidativen Carbonylierung von Anilin stellt Polyanilin dagegen ein unerwünschtes Nebenprodukt dar. Die Bildung dieses Polymers führt zu einer verminderten Selektivität und darüber hinaus zu stark gefärbten Reaktionsmischungen. Die eigenen Beobachtungen zur oxidativen Kupplung von zwei Anilinmolekülen legen nahe, dass die verwendeten Cobaltkomplexe ebenso die Polyanilinbildung als Hintergrundreaktion katalysieren (vgl. Abbildung 2.37 bzw. Abschnitt 2.2.1). Hohe Sauerstoffpartialdrücke fördern die Polymerbildung, so dass der Sauerstoffanteil in einem eventuellen technischen Prozess so gering wie möglich gehalten werden sollte.

**Abbildung 2.134:** Cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol.

Im Kontext der Leitlinien der Green Chemistry, wie sie von ANASTAS und WARNER formuliert wurden,<sup>[274]</sup> kommt die oxidative Carbonylierung mit Wasser als einziges stöchiometrisches Nebenprodukt auf dem ersten Blick beinahe der Idealvorstellung gleich. Tatsächlich verursacht das Nebenprodukt Wasser (Abbildung 2.134) durchaus auch unwirtschaftliche Folgen. Mit Fortschreiten der Katalyse kommt es zu einem steigenden Anteil an Wasser und abnehmenden Anteil an Anilin, wodurch es zu einer verstärkten Bildung von Hydroxokomplexen kommt (Abbildung 2.135).

**Abbildung 2.135:** Bildung Hydroxospezies bei zunehmendem Wasseranteil.

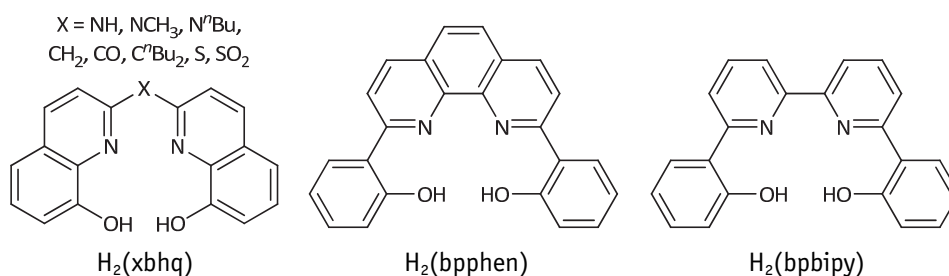
Diese Hydroxokomplexe können formal betrachtet ebenso eine CO-Insertion eingehen, wobei es in der Folge aufgrund der Instabilität des Insertionsprodukts zur Eliminierung von  $\text{CO}_2$  und einem Hydridokomplex kommt. Die Hydridospezies komproportioniert analog zu den obigen diskutierten Reaktionen mit einer weiteren Cobalt(III)-Verbindungen, hier dem Hydroxokomplex, unter Freisetzung von zwei Cobalt(II)-Komplexen und Wasser. Die in Abbildung 2.136 gezeigte Reaktion konnte von COSTA *et al.* mit  $[\text{Co}(\text{salen})\text{OH}]$  in wässrigem Tetrahydrofuran unter Einleiten von Kohlenmonoxid durchgeführt werden.  $\text{CO}_2$  wurde über die Trübung einer  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung nachgewiesen werden, während die Bildung von Wasserstoff ausgeschlossen werden konnte.<sup>[224]</sup>

**Abbildung 2.136:** Unproduktive Verbrennung von CO zu  $\text{CO}_2$ .

In Summe kommt es in geringem Umfang also zur unproduktiven Verbrennung des fossilen Wertstoffes Kohlenmonoxid mit Sauerstoff. Weiterer Nebeneffekt ist, dass der Katalysator in diese Reaktionen involviert ist und somit der eigentlichen Katalyse nicht mehr zur Verfügung steht. Schwerwiegender sollte das Wasserproblem vor allem bei einem kontinuierlichen Produktionsprozess werden, sofern kein Weg gefunden wird, das anfallende Wasser neben dem Wunschprodukt aus der Reaktionsmischung vom Katalysator abzutrennen.

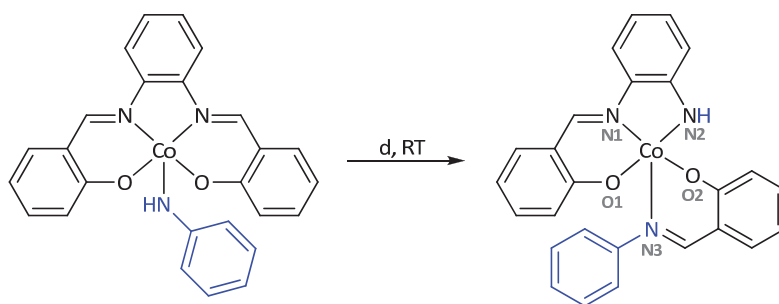
## Katalysatordeaktivierung

Schwerwiegend wirken sich zudem Abbauprozesse aus, die zu einer Katalysatordeaktivierung führen. So birgt der eben diskutierte zunehmende Wasseranteil unter den harschen Bedingungen auch die erhöhte Gefahr, dass die Iminfunktionen der SCHIFF-Basen-Liganden hydrolysiert werden. Das hat in jedem Fall einen Aktivitätseinbruch beziehungsweise eine verringerte Selektivität zur Folge. Die Katalyse kommt nicht vollständig zum Erliegen, da beispielsweise auch Cobalt(II)acetat ohne zusätzliche Liganden die oxidative Carbonylierung noch mit einem deutlichen Umsatz bei einer schlechten Selektivität katalysiert.<sup>[18]</sup>



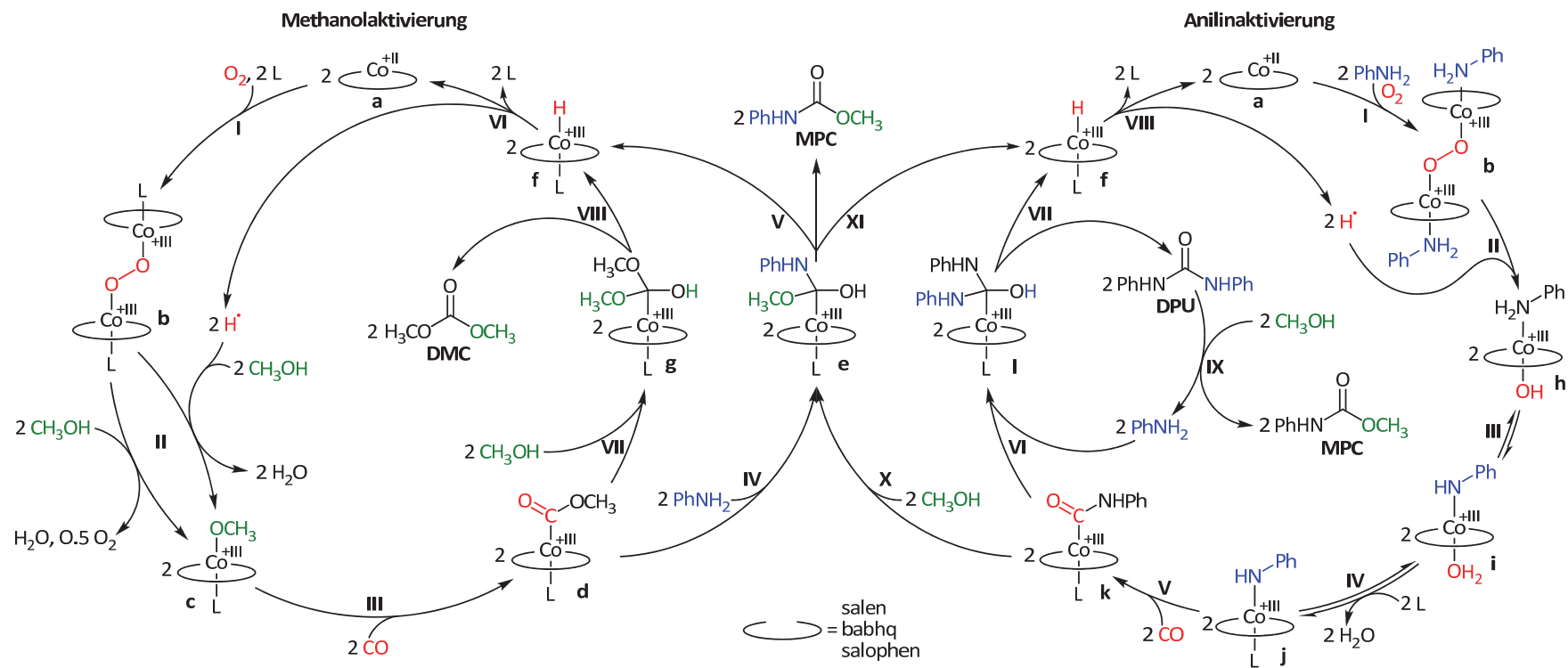
**Abbildung 2.137:** Bekannte und neuartige hydrolysestabile salenanaloge tetradentate Liganden.

Gerade aus diesem Grund wird in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER an neuen, hydrolysestabilen Ligandsystemen geforscht. Dabei wurde zum Beispiel eine Reihe an teils neuartigen Bis(8-hydrochinolin)-Liganden (Abbildung 2.137) synthetisiert und als Cobaltkomplex in der Katalyse eingesetzt. Als sehr aktive Vertreter zeigten sich vor allem die käuflichen Liganden H<sub>2</sub>(babhq) (Abbildung 2.137, X = N<sup>n</sup>Bu) und H<sub>2</sub>(mabhq) (Abbildung 2.137, X = NCH<sub>3</sub>) als Cobaltkomplexe. Bessere Ergebnisse für die Reaktionszeit von drei Stunden lieferte bisher nur [Co(*p*-Cl-salen)].<sup>[18]</sup> Jedoch ist die nicht untersuchte Langzeitstabilität letztlich ausschlaggebend für einen wirtschaftlichen Einsatz. Unter den oxidativen Bedingungen kommen zudem weitere Abbauprozesse in Frage. So dürften auch ligand-zentrierte Radikale gebildet werden, von denen der oxidative Abbau über Anbindung von Sauerstoff ausgehen könnte. Durch Stabilisierung über geeignete Substituenten an den Aromaten, wie zum Beispiel ein Chlorsubstituent in *para*-Position zum Sauerstoff-Haftatom, können diese Radikale stabilisiert und der oxidative Abbau verlangsamt werden.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 2.138:** Schema zu Abbildung 2.50 – Abbau der SCHIFF-Basenkomplexe.

Mit der in Abschnitt 2.2.2 (Abbildung 2.50) diskutierten Kristallstruktur wird ein weiterer Fragmentierungsweg für die SCHIFF-Basenkomplexe aufgezeigt. Dabei wird angenommen, dass die erhaltene Verbindung von einem intermediären, sehr reaktiven Anilidokomplex **j** ausgeht. In der Folge kommt es zu einem intramolekularen Angriff auf eine der Iminfunktionen, worauf diese gespalten wird (Abbildung 2.138). Dabei sind im konkreten Beispiel ein drei- und ein zweizähniger Ligand entstanden. Auch hierbei muss es nicht unbedingt zu auffälligen Aktivitätsveränderungen kommen, da auch dreizählige dianionische Liganden als Cobaltkomplexe die oxidative Carbonylierung von Anilin katalysieren können.<sup>[18]</sup>



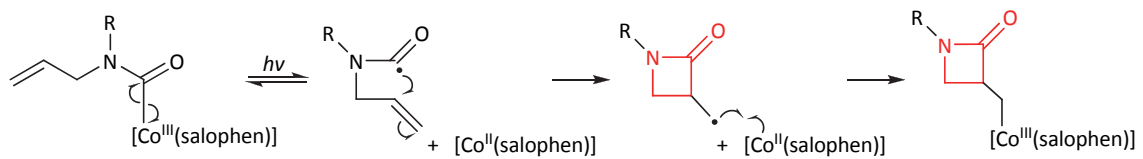
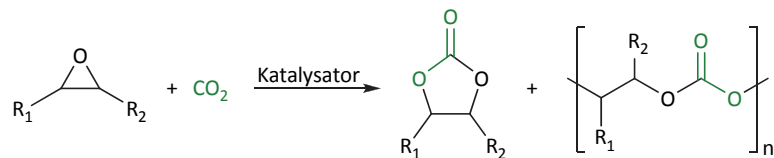
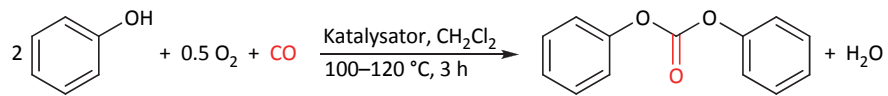
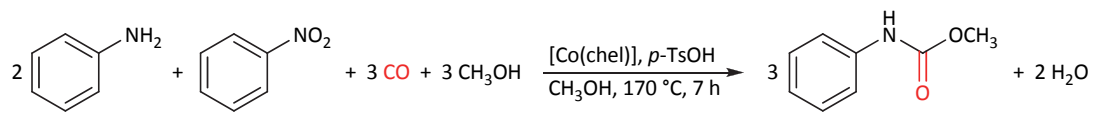
**Abbildung 2.139:** Gesamtschema zu den mechanistischen Studien bezüglich der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol. Der grün markierte Verlauf der Anilinaktivierung stellt dabei den Hauptweg zum Produkt Methyl-*N*-phenylcarbamate (MPC) dar. Die Methanolaktivierungsrouten konnte ebenso bestätigt werden, ist jedoch vor allem für die Darstellung von Dimethylcarbonat relevant.

## 2.4. Zusammenfassung

Im Rahmen der Dissertation konnten für die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol zwei plausible Katalysezyklen, die Methanol- und die Anilinaktivierung, formuliert werden. Mit Abbildung 2.139 wird eine Gesamtübersicht über diese beiden Routen, ausgehend vom katalytisch aktivem Cobalt(II)-Komplex, gegeben. Erstmals konnte der in der Literatur mehrfach als Intermediat postulierte Carbamoylkomplex **k** für mehrere Cobaltkomplexe unter katalyseähnlichen Bedingungen synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Daneben gelang mit den Methoxy- **c** und Methoxycarbonylverbindungen **d** auch die Darstellung und Charakterisierung weiterer Intermediate, die vor allem für die artverwandte oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat von entscheidender Relevanz sein dürften. In gezielten Experimenten konnte der Großteil an formulierten Reaktionsschritten verifiziert werden. Mit diversen Konkurrenzreaktionen ist es gelungen die wahrscheinlicheren Reaktionsrouten aufzuzeigen. Letztlich ist es durch die Summe aller Versuche gelungen, auf experimentellen Weg einen sehr guten Einblick in die tatsächlich ablaufenden Reaktionsabfolgen der oxidativen Carbonylierungen von Anilin und Methanol an  $[\text{Co}(\text{chel})]$ -Komplexen zu erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass als Hauptpfad die Anilinaktivierungsroute (Abbildung 2.139, grün markierter Pfad) durchlaufen wird. Die Methanolaktivierungsroute spiegelt den Mechanismus für die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Methanol wider und stellt in Gegenwart von Anilin nur einen Pfad zur Nebenproduktbildung dar. Für einen ausführlicheren Überblick über die beiden Routen sei unter anderem auf die Zusammenfassungen der Unterkapitel 2.1.4 und 2.2.8 verwiesen.

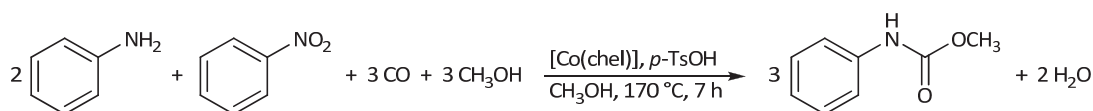
# 3.

## Weitere Untersuchungen



### 3.1. Mechanistische Untersuchungen zur Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol

Neben der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin wurde in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER auch die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol zu Methyl-*N*-phenylcarbammat (MPC) mit denselben Katalysatoren näher untersucht. MEI und JACOB stellten fest, dass sich bei den verwendeten Cobaltsystemen der Zusatz von Anilin als förderlich erwies, ähnlich wie dies bereits bei anderen Katalysatorsystemen beobachtet werden konnte (vgl. Allgemeine Einleitung, Abschnitt 1).<sup>[18, 131-132]</sup> Als optimale Anilinemenge wurde eine zweifache Stoffmenge gegenüber Nitrobenzol gefunden. Unter den besten Bedingungen wurde aber neben dem eigentlichen Substrat Nitrobenzol auch das im Überschuss zugesetzte Anilin vollständig zum Katalyseprodukt MPC carbonyliert. Als Nettoreaktionsgleichung kann damit eine von der klassischen reduktiven Carbonylierung abweichende Komproportionierung von Nitrobenzol und Anilin aufgestellt werden:



**Abbildung 3.1:** Cobaltkatalysierte Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol gemäß Gleichung 4 und mit  $\text{chel} = \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Chelatligand.

Nach Abbildung 3.1 bzw. Gleichung 4 (siehe Kapitel 1) werden bei der als Redoxcarbonylierung bezeichneten Katalyse zwei Äquivalente Anilin sowie ein Äquivalent Nitrobenzol zu drei Äquivalenten MPC umgesetzt. Im Vergleich zur reduktiven Carbonylierung dient das eingesetzte Kohlenmonoxid nur noch als  $\text{C}_1$ -Synthon und nicht als Reduktionsmittel, weshalb kein Kohlendioxid als Nebenprodukt entsteht. Nitrobenzol fungiert als Oxidationsmittel, Anilin als Reduktionsmittel, sodass Wasser als einziges stöchiometrisches Nebenprodukt gefunden wird. Im Vergleich zur oxidativen Carbonylierung wird durch den Einsatz von Nitrobenzol als Oxidationsmittel die Verwendung von explosiven Sauerstoff-Kohlenmonoxid-Mischungen vermieden. Da der Aminoaromat im Vorfeld aus der entsprechenden Nitroverbindung hergestellt werden muss, bietet die Verwendung des Nitroaromaten zudem einen ökonomischen Vorteil. Bei der Redoxcarbonylierung können grundsätzlich dieselben Cobaltkomplex-Katalysatoren eingesetzt werden wie bei der oxidativen Carbonylierung. In einem Kurzprojekt wurde versucht, einen ersten Einblick in den Mechanismus der Redoxcarbonylierung zu erhalten. Grundsätzlich ist eine ähnliche Reaktionsweise wie bei der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol zu erwarten (vgl. Kapitel 2).



### 3.1.1. Kenntnisstand vor Beginn der Untersuchungen

Die Redoxcarbonylierung von Anilin und Nitrobenzol wird ähnlich der oben beschriebenen oxidativen Carbonylierung in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt. Aus diesem Grund wird als Hauptprodukt Methyl-*N*-phenylcarbammat erhalten. JACOB stellte fest, dass dennoch *N,N'*-Diphenylharnstoff (DPU) intermediär auftritt und in einer nachgelagerten Alkoholyse zu MPC solvolysiert wird (Abbildung 3.2, vgl. Abschnitt 2.2.6).<sup>[18]</sup> Dieser Befund zeigt eine erste Ähnlichkeit zur oxidativen Carbonylierung. Dort konnte die bevorzugte Bildung des Harnstoffes durch eine Aminolyse des intermediär gebildeten Carbamoylkomplexes nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 2).

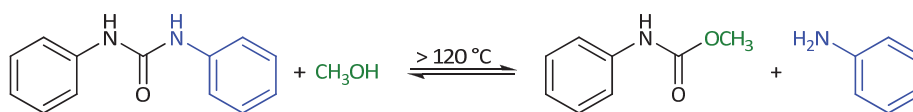


Abbildung 3.2: Methanolyse des Katalyseprodukts *N,N'*-Diphenylharnstoff.

JACOB optimierte die Reaktionsparameter der Redoxcarbonylierung für [Co<sup>II</sup>(salophen)] als Katalysator, bei einer Beladung von 0.5 mol% bezogen auf Nitrobenzol.<sup>[18]</sup> Toluolsulfonsäure (TsOH) erwies sich als der Cokatalysator mit dem besten Kosten-zu-Nutzen-Verhältnis. Nur mit Perfluoralkylsulfonsäuren wurden bessere Ergebnisse erzielt. Eine Untersuchung der Ergebnisse zeigte, dass für ein Verhältnis von 0.5 bis 1 für Cokatalysator/Katalysator die besten Resultate erhalten wurden. Ein Nachteil des Säurezusatzes ist die erhöhte Gefahr einer säurekatalysierten Iminhydrolyse<sup>13</sup> und damit eine geringere Langzeitstabilität der Salen-/Salophen-basierten Katalysatoren.

Tabelle 3.1: Katalyseergebnisse der Redoxcarbonylierung unter optimalen Reaktionsbedingungen nach JACOB.<sup>[18]</sup>

[Co(salophen)] in mol%	TsOH in mol%	Umsatz in %	Selektivität in %	Ausbeute in %
2.0	2.0	100	91	91
0.5	0.5	54	96	52

Umsatz, Selektivität und Ausbeute an MPC bezogen auf Anilin und Nitrobenzol; Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar, t = 7 h, n(AN)/n(NB) = 2.

Als ideale Reaktionstemperatur wurde 170 °C ermittelt. Bei einem Kohlenmonoxid-Druck von 50 bar (bei Raumtemperatur) wurden wesentlich bessere Ergebnisse erzielt als bei niedrigeren Drücken. Allerdings wurden keine Angaben über höhere Arbeitsdrücke gemacht. Für eine hohe Selektivität ist eine relativ lange Reaktionsdauer von sieben Stunden notwendig. Weitere Untersuchungen zeigten, dass auf den Zusatz von halogenidhaltigen Promotoren oder Trocknungsmittel verzichtet werden kann. Zwar wurden bei Zusatz von 1.6 Äquivalenten Natriumiodid pro Äquivalent Katalysator etwas bessere

<sup>13</sup> Iminfunktionalitäten des Salen-Gerüsts

Resultate<sup>14</sup> erzielt, jedoch führt die Verwendung von halogenidhaltigen Promotoren zu einer korrosiven Mischung, welche einen erhöhten Verschleiß der Edelstahlreaktoren zur Folge hat. Deshalb verzichtete JACOB bei den weiteren Experimenten auf den Zusatz von Natriumiodid.<sup>[18]</sup> Zwei unter optimalen Bedingungen erhaltene Katalyseergebnisse für [Co(salophen)] als Katalysator sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

### 3.1.2. Eigene Untersuchungen

Um einen Einblick in die ablaufenden Schritte der Redoxcarbonylierung zu erhalten, wurden zwei Strategien verfolgt. Zum einen wurden viele Experimente bei niedrigeren Temperaturen, im Vergleich zur idealen Katalysatortemperatur von 170 °C, durchgeführt. Dies sollte die Isolierung von Intermediaten ermöglichen, die unterhalb der Katalysatortemperatur stabil sind. Nachteil dieser Methodik ist, dass wichtige Aktivierungsbarrieren nicht mehr überwunden werden und dadurch teilweise gar keine Reaktion mehr auftritt. Aber auch die dadurch langsam und unvollständig ablaufenden Reaktionen führen zu Gemischen, welche oft schwierig zu analysieren sind, vor allem wenn weiterhin der paramagnetische Eduktkomplex enthalten ist. Die zweite Strategie war das systematische Weglassen einer Komponente, wie zum Beispiel des Cokatalysators. Hierdurch kann ermittelt werden, inwieweit bestimmte Reaktionen trotz fehlendem Reaktanden dennoch ablaufen. Alle nachfolgenden Experimente wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt, obwohl dies für die Redoxcarbonylierung nicht von Nöten ist.<sup>[18]</sup> Dadurch kann jedoch ausgeschlossen werden, dass die erhaltenen Ergebnisse nicht die Folge einer Sauerstoffaktivierung und der daraus resultierenden oxidativen Carbonylierung von Anilin oder Methanol sind (vgl. Kapitel 2). Zusätzlich kann dadurch der Einfluss von Wasser als Protonenquelle untersucht werden.

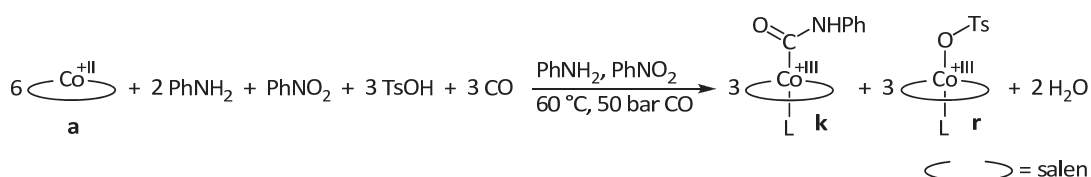


Abbildung 3.3: Redoxcarbonylierung bei 60 °C in Anilin und Nitrobenzol in Abwesenheit von Methanol.

Im ersten Experiment wurde die Redoxcarbonylierung ohne das Lösungsmittel Methanol bei 60 °C in einem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol (2:1) durchgeführt (Abbildung 3.3). Es wurde davon ausgegangen, dass das Methanol wie bei der oxidativen Carbonylierung nicht direkt involviert ist, sondern erst bei der Solvolyse des Harnstoffes zum Tragen kommt. Wenn dies zutrifft, sollte auch in Abwesenheit von Methanol eine Reaktion

<sup>14</sup> Mit Natriumiodid als Promotor wurde ein sieben Prozentpunkte höherer Umsatz und eine sechs Prozentpunkte höhere Ausbeute an MPC bei etwa gleichbleibender Selektivität erhalten.

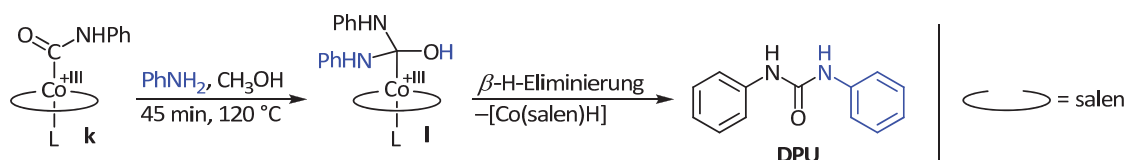
zu beobachten sein. Nach Abbruch der Reaktion wurde mit Diethylether versetzt und ausgefallener Niederschlag mittels Filtration abgetrennt. Der Feststoff wurde nach Trocknung NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch, das Filtrat gaschromatographisch analysiert. Im Filtrat konnten neben großen Mengen der Edukte Anilin und Nitrobenzol geringe Mengen von Azobenzol und Azoxybenzol nachgewiesen werden. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, kann Azobenzol, unter oxidativen Bedingungen und in Gegenwart von  $[\text{Co}(\text{salen})]$  als Katalysator, aus Anilin gebildet werden. Da unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde, zeigt dieser Befund, dass bereits bei 60 °C eine Reaktion mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel eintritt. Weiter ist bekannt, dass Nitrosobenzol mit Anilin eine Kondensationsreaktion zu Azobenzol eingeht (Gleichung 45).<sup>[37, 275]</sup> Nitrosobenzol könnte in einem ersten Desoxygenierungsschritt aus Nitrobenzol gebildet werden. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass Nitrosobenzol als Zwischenstufe in der Redoxcarbonylierung auftritt.



Azoxybenzol wird ebenso wie Azobenzol tatsächlich als Nebenprodukt in der reduktiven Carbonylierung und Redoxcarbonylierung gefunden.<sup>[18]</sup> Es kann in einer Kondensationsreaktion aus Nitrobenzol und Anilin gebildet werden (Gleichung 46).<sup>[37]</sup> Zudem könnte Azoxybenzol auch auf intermediär gebildetes Nitrosobenzol hindeuten, da Azoxybenzol auch in einer Disproportionierungsreaktion von Nitrosobenzol gebildet werden kann (Gleichung 47).<sup>[275]</sup>

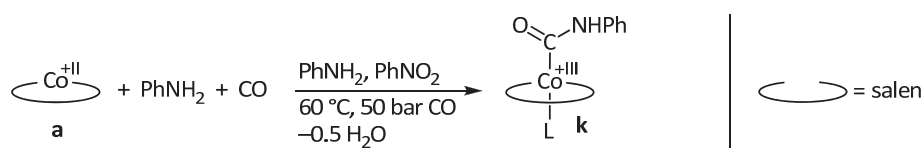
Die Analyse des isolierten Feststoffes zeigte, dass ein Gemisch aus mehreren Verbindungen erhalten wurde. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte festgestellt werden, dass der eingesetzte, paramagnetische Katalysator  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  **a** vollständig oxidiert wurde. Neben dem Carbamoylkomplex **k**<sup>15</sup> konnte der Tosylatkomplex **r**  $[\text{Co}(\text{salen})\text{OTs}]$  als oxidierte Spezies  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch sowie massenspektroskopisch identifiziert werden (Abbildung 3.3). Daneben war Anilin nachweisbar. Möglicherweise liegt eine dritte Cobalt(III)-Verbindung im Gemisch vor, jedoch gelang keine Zuordnung. Durch das Experiment wird belegt, dass Nitrobenzol bereits bei 60 °C aktiviert wird und dabei als Oxidationsmittel fungiert. Des Weiteren wird deutlich, dass der Carbamoylkomplex **k** auch bei der Redoxcarbonylierung ein Intermediat darstellt.

<sup>15</sup> Schlüsselintermediat in der oxidativen Carbonylierung von Anilin, siehe Kapitel 2.



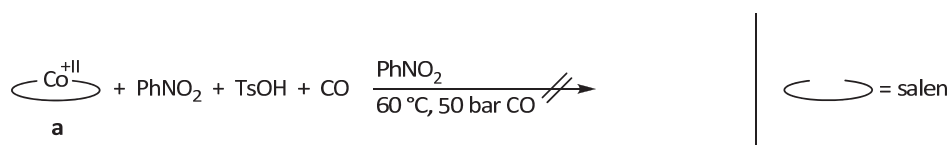
**Abbildung 3.4:** Aminolyse der Carbamoylverbindung **k**; Nachweis vergleiche Abschnitt 2.2.4.

Die weitere Reaktionsweise des Carbamoylkomplexes **k** bei höheren Temperaturen dürfte analog zur oxidativen Carbonylierung sein: In einer Aminolyse wird das Intermediat zum *N,N'*-Diphenylharnstoff und dem Hydridokomplex **f** umgesetzt (Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.5:** Redoxcarbonylierung bei 60 °C in Anilin und Nitrobenzol bei Abwesenheit von Methanol und TsOH.

Das Experiment wurde ohne die Zugabe des Cokatalysators TsOH wiederholt, um den Einfluss der Säure auf die Nitrobenzolaktivierung zu überprüfen (Abbildung 3.5). Die Aufarbeitung geschah analog zur vorherigen Reaktion. Erneut konnte der Carbamoylkomplex **k** als Reaktionsprodukt identifiziert werden. Daneben wurden DPU und wenig Azobenzol nachgewiesen. Die Bildung von Azoxybenzol konnte dagegen nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Das Experiment zeigt, dass der Cokatalysator für die Aktivierung von Nitrobenzol und Bildung des Carbamoylintermediats **k** nicht nötig ist. Dies wird durch die Ergebnisse der Katalyseexperimente von JACOB bestätigt, wonach die Redoxcarbonylierung auch ohne den Zusatz eines sauren Cokatalysators abläuft.<sup>[18]</sup> Jedoch wird bei Verzicht auf TsOH eine deutlich geringere MPC-Ausbeute bei einer niedrigeren Selektivität erhalten.

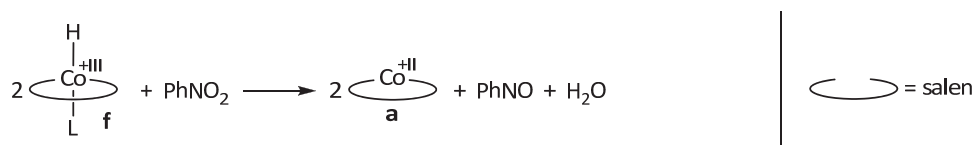


**Abbildung 3.6:** Reduktive Carbonylierung bei 60 °C in Nitrobenzol bei Abwesenheit von Methanol.

Wurde stattdessen Anilin weggelassen und dieselbe Reaktion in Gegenwart des Cokatalysators<sup>16</sup> TsOH durchgeführt (Abbildung 3.6), fand keine Reaktion statt. Bei dieser reduktiven Carbonylierung stand mit TsOH zwar eine Protonenquelle, aber nur Kohlenmonoxid als schlechtes Reduktionsmittel zur Verfügung, weshalb die Reaktionsmischung unverändert zurückerhalten wurde. Auch bei höheren Temperaturen (100 °C) konnte keine Reaktion festgestellt werden. Der Carbamoylkomplex **k** konnte bei Abwe-

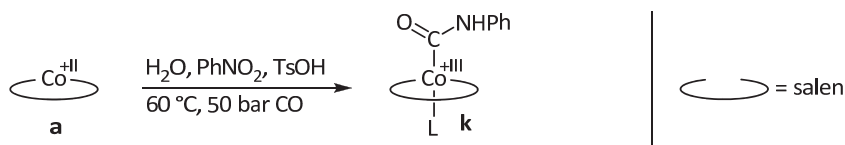
<sup>16</sup> Wie in der Katalyse ein Äquivalent bezogen auf  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ .

senheit von Anilin lediglich im Spurenbereich massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Konzentration lag aber unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie. Gaschromatographisch konnte Salicylaldehyd identifiziert werden. Dieser lässt auf eine teilweise Zersetzung von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  schließen. Dieser Befund lässt sich auch folgendermaßen interpretieren: Für die Reduktion von Nitrobenzol zum reaktiveren Nitrosobenzol ist möglicherweise ein stärkeres Reduktionsmittel als  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{CO}/\text{H}^+$  notwendig. Falls Anilin in der Mischung vorhanden ist, werden mit der Bildung des Carbamoylkomplexes **k** und dessen Aminolyse zu DPU Wasserstoffradikale freigesetzt (vgl. Abschnitt 2.2.4), die den ersten Schritt der Reduktion von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol gewährleisten.



**Abbildung 3.7:** Reduktion von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol mit Hilfe von intermediäre gebildeten Hydrido-komplexen **f**.

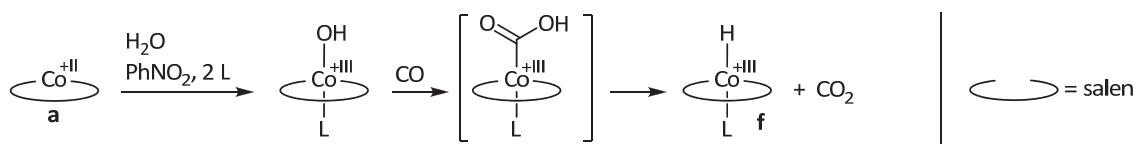
Dies ist jedoch mit der Einschränkung zu diskutieren, dass hierfür bereits eine geringe Menge einer Cobalt(III)-Verbindung oder eines weiteren Oxidationsmittels wie Sauerstoff in der Mischung vorhanden sein muss, damit der Reaktionszyklus durchlaufen wird. Des Weiteren muss beachtet werden, dass die Aminolyse des Carbamoylkomplexes **k** bei der gewählten Reaktionstemperatur von 60 °C nur sehr langsam abläuft. Ein entsprechendes Experiment zur Aminolyse des Carbamoylkomplexes **k** in Gegenwart von Nitrobenzol lieferte jedoch keine Hinweise auf die Reduktion von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol. Die Reaktionsmischung wurde gaschromatographisch untersucht, jedoch konnte weder Nitrosobenzol noch Folgeprodukte wie Azoxy- bzw. Azobenzol nachgewiesen werden.



**Abbildung 3.8:** Reduktive Carbonylierung bei 60 °C in Nitrobenzol in Gegenwart von Wasser.

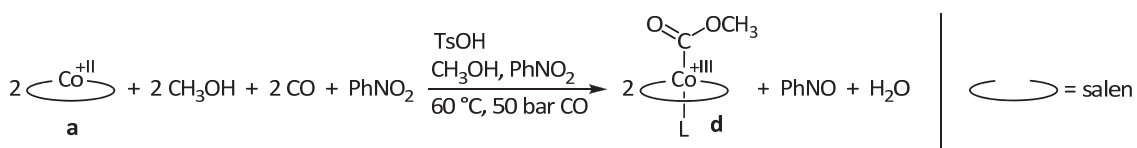
Bei einer Wiederholung der reduktiven Carbonylierung mit Zusatz von Wasser konnte auch bei 60 °C eine Reaktion beobachtet werden (Abbildung 3.8). Massenspektrometrisch konnte die Bildung des Carbamoylkomplexes **k** nachgewiesen werden. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte das Signal für das Carbamoylproton, wenn auch sehr klein, gefunden werden. Jedoch lag der Großteil der Edukte unverändert vor. Die vielen weiteren kleinen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, jedoch dürfte der Ligand Salen in Gegenwart von Wasser und Säure teilweise hydrolysiert worden sein.

JACOB stellte in der Redoxcarbonylierung einen positiven Effekt bei Zusatz von einem Äquivalent Wasser je Äquivalent Katalysator fest.<sup>[18]</sup> Begründet wurde der vorteilhafte Einfluss mit einer schnelleren Bildung von Anilin und damit besseren Ergebnissen. Diese Begründung scheint in Anbetracht der Tatsache, dass gerade zu Reaktionsbeginn mit einem 1:2-Verhältnis von Nitrobenzol zu Anilin ein deutlicher Überschuss von Anilin vorliegt, nicht richtig zu sein.



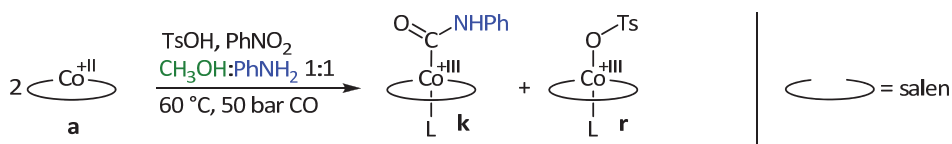
**Abbildung 3.9:** Bereitstellung von Hydrieräquivalenten über eine Art Hieber'sche Basenreaktion.

Eine alternative Erklärung ist, dass Wasser und Kohlenmonoxid über eine Art Hieber'sche Basenreaktion Hydrieräquivalente in Form von Hydridverbindungen **f** bereitstellen (Abbildung 3.9). Diese Reaktion konnte im Wesentlichen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel beobachtet werden. Hierzu sei auf Abschnitt 2.3 verwiesen, wo auf die unproduktive Verbrennung von  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  näher eingegangen wird.



**Abbildung 3.10:** Oxidative Carbonylierung von Methanol bei 60 °C mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel.

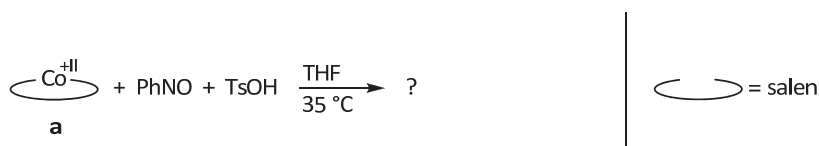
Der Einfluss des Lösungsmittels auf die reduktive Carbonylierung wurde in einer weiteren Autoklavenreaktion geprüft (Abbildung 3.10). Wie die Auswertung ergab, kann von einer oxidativen Carbonylierung von Methanol mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel gesprochen werden. Sowohl NMR-spektroskopisch wie auch massenspektrometrisch gelang der Nachweis des Methoxycarbonylkomplexes **d** als Hauptprodukt. Zudem zeigte die gaschromatographische Analyse geringe Mengen an Nitrosobenzol. Somit dürfte Nitrobenzol selbst zu Nitrosobenzol reduziert worden sein, während  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  und Methanol zunächst zu  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{OCH}_3]$  oxidiert wurden. Über die Insertion von Kohlenmonoxid in die Cobalt-Sauerstoff-Bindung kam es letztlich zur Bildung der nachgewiesenen Methoxycarbonylspezies **d** (vgl. Kapitel 2.1.2). Nitrosobenzol als Reduktionsprodukt konnte hier nachgewiesen werden, da kein Anilin zugegen war, mit welchem Nitrosobenzol zu Azobenzol kondensieren konnte. Die weiteren, kleineren Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren deuten auf eine weitere Cobalt(III)-Verbindung hin, jedoch gelang keine Zuordnung.



**Abbildung 3.11:** Konkurrenzexperiment zwischen Anilin und Methanol.

In den bisherigen Versuchen mit Anilin wurde stets in Abwesenheit des Lösungsmittels Methanol gearbeitet. Mit dem eben diskutierten Experiment (Abbildung 3.10) konnte jedoch gezeigt werden, dass auch eine eventuelle Methanolaktivierung in Betracht gezogen werden muss. Um zu klären, ob es tatsächlich zu einer Anilin- oder einer Methanolaktivierung kommt, wurde ein Kontrollexperiment mit einer Mischung aus Methanol:Anilin = 1:1 durchgeführt (Abbildung 3.11). Der isolierte Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht, wobei sowohl der Carbamoylkomplex **k** wie auch der Tosylatkomplex **r** nachgewiesen werden konnte. Dagegen gab es keine Hinweise auf die Entstehung einer Methoxycarbonylspezies **d**, was gegen eine vorrangige Methanolaktivierung während der Katalyse spricht. Dieses Resultat konnte zusätzlich massenspektrometrisch bestätigt werden.

Die bisherigen Experimente liefern eindeutige Hinweise darauf, dass Nitrosobenzol ein Reaktionsintermediat der Redoxcarbonylierung bzw. reduktiven Carbonylierung darstellt. JACOB sieht dagegen aufgrund seiner Experimente Nitrosobenzol als nicht weiter reduzierbare Komponente an und schließt dieses als Reaktionsintermediat aus.<sup>[18]</sup> Jedoch stützen sich seine Beobachtungen auf Versuche, die in Gegenwart von Anilin bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt wurden. Aufgrund der hohen Reaktivität tritt jedoch gemäß Gleichung 45 eine schnelle Kondensation mit Anilin ein, wodurch das Ergebnis wesentlich verfälscht wird. In eigenen Experimenten wurde daher die Reaktivität von Nitrosobenzol in Abwesenheit von Anilin weiter geprüft.



**Abbildung 3.12:** Erstes Experiment zur Fragestellung, ob Nitrosobenzol ein Intermediat darstellt.

Zunächst wurde geprüft, ob in Gegenwart des Kokatalysators TsOH eine Oxidation von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  stattfindet (Abbildung 3.12). Ein Großteil des eingesetzten  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  wurde nach der Reaktion zurückerhalten. Jedoch wurde ein Teil zu einer diamagnetischen Cobalt(III)-Verbindung oxidiert, wie das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte. Massenspektrometrisch konnte der Tosylatkomplex **r**  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{OTs}]$  nachgewiesen werden. Die Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der erhaltenen Cobalt(III)-Spezies weichen jedoch von den Signalen des Tosylatkomplexes **r** ab. Es könnte sich um einen Co–O–Co-Komplex

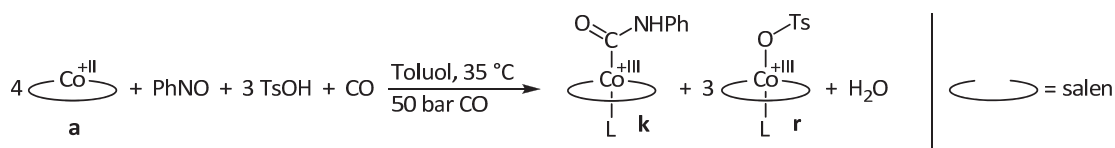


oder einen Hydroxokomplex handeln, die die Vorstufe für einen Tosylatkomplex **r** darstellen. Eine Zuordnung zu einer definierten Verbindung gelang jedoch nicht. Dennoch zeigt dieses Experiment, dass eine Oxidation von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  mit Nitrosobenzol bereits bei 35 °C stattfindet. Weiter konnten Azoxybenzol als Nebenprodukt sowie Salicylaldehyd gefunden werden. Der Salicylaldehyd lässt sich auf die teilweise Hydrolyse des Salenliganden zurückführen, das Azoxybenzol auf die bekannte Disproportionierung von Nitrosobenzol (Gleichung 47).



**Abbildung 3.13:** Zweites Experiment zur Fragestellung, ob Nitrosobenzol ein Intermediat darstellt.

Ein zweites Experiment zeigte, dass dagegen bei Abwesenheit des Cokatalysators TsOH keine Reaktion, speziell keine Oxidation des Katalysators, eintritt (Abbildung 3.13). In diesem Fall wurde der paramagnetische Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  unverändert zurückerhalten.



**Abbildung 3.14:** Reduktive Carbonylierung von Nitrosobenzol zum Carbamoylkomplex.

In einem dritten Experiment wurde die Reaktion von Nitrosobenzol in Gegenwart des Cokatalysators TsOH und von Kohlenmonoxid geprüft (Abbildung 3.14). Als Hauptprodukte konnten der Carbamoylkomplex **k** sowie der Tosylatkomplex **r** sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Durch dieses Experiment wird verdeutlicht, dass Nitrosobenzol ein Intermediat in der Redoxcarbonylierung darstellt. Eine plausible Reaktionsgleichung wird in Abbildung 3.14 gezeigt. Für die Umsetzung zum Carbamoylkomplex **k** wären in einer mehrstufigen Reaktion drei Äquivalente Cokatalysator sowie drei zusätzliche Äquivalente Katalysator **a** notwendig. Das exakte 1:3-Verhältnis der beiden Produktkomplexe konnte jedoch nicht bewiesen werden. Als Nebenprodukt würde bei dieser Reaktion ein Äquivalent Wasser und nicht Kohlenstoffdioxid entstehen, wenngleich Wasser nicht explizit nachgewiesen wurde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt zudem auf eine Vielzahl weiterer Verbindung in geringer Konzentration schließen. Dies deutet auf zusätzliche unselektive Nebenreaktionen hin, die auf die verhältnismäßig hohe Startkonzentration von Nitrosobenzol zurückzuführen ist. Da Nitrosobenzol deutlich reaktiver ist als Nitrobenzol, dürfte in der Katalyse unter den harscheren Bedingungen lediglich eine sehr geringe stationäre Konzentration an Nitros-

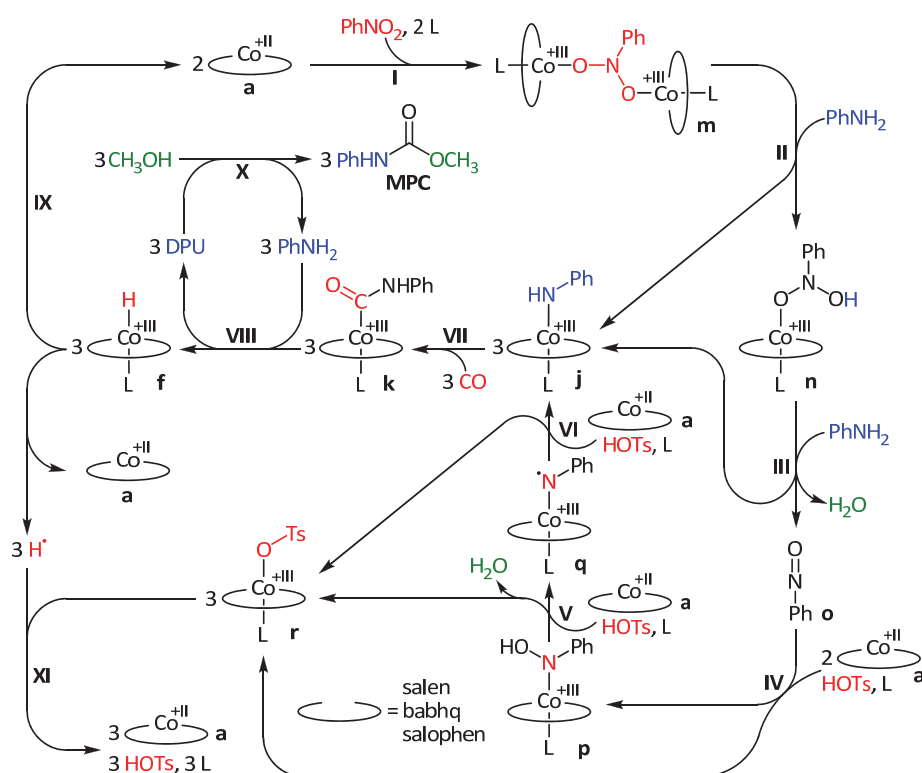


obenzol vorliegen. Dies würde auch die normalerweise geringe Menge an Nebenprodukten erklären.

### 3.1.3. Postulierte Mechanismen

Auf Basis der Ergebnisse aus den obigen Experimenten wurden nachfolgende zwei Katalysezyklen für die cobaltkomplexxkatalysierte Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Methanol formuliert:

#### Nitrobenzolaktivierungspfad



**Abbildung 3.15:** Postulierter Katalysezyklus für die cobaltkomplexxkatalysierte Redoxcarbonylierung nach dem Nitrobenzolaktivierungsweg – Reduktion von Nitrobenzol durch zwei Äquivalente Cobalt(II)-Katalysator **a**.

Der postulierte Mechanismus für die Aktivierung von Nitrobenzol in Abbildung 3.15 vereinbart folgende Aussagen: Der Carbamoylkomplex **k** ist wie bei der oxidativen Carbonylierung von Anilin (Kapitel 2) das Schlüsselintermediat der Katalyse. Durch eine Aminolyse des Carbamoylkomplexes **k** wird in Schritt **VIII** das eigentliche Katalyseprodukt *N,N'*-Diphenylharnstoff (DPU) gebildet. Dieser wird oberhalb von etwa 120 °C im katalyseunabhängigen Schritt **X** vom Lösungsmittel Methanol zum Produkt Methyl-*N*-phenylcarbammat (MPC) solvolysiert (siehe Abschnitt 2.2.6). Weiter wurde durch die eigenen Experimente gezeigt, dass ausgehend von Anilin, Nitrobenzol, Kohlenmonoxid und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  die Bildung des Carbamoylkomplexes **k** möglich ist, ohne dass hierfür der

Cokatalysator TsOH notwendig ist (Schritte **I**, **II**, **III** und **VII**). Dabei wird vermutlich Nitrosobenzol gebildet, was das Vorhandensein der Nebenprodukte Azobenzol und Azoxybenzol erklärt. Darüber hinaus gelang der Beweis, dass ausgehend von Nitrosobenzol ebenso der Carbamoylkomplex **k** gebildet werden kann (Schritte **IV**, **V**, **VI** und **VII**). Bei Abwesenheit einer zusätzlichen Protonenquelle gelingt dies jedoch nur in Gegenwart des Cokatalysators TsOH sowie weiteren Äquivalenten an Cobalt(II)-Komplex **a** unter Bildung des Cobalt(III)-Tosylatkomplexes **r**.

### – Diskussion der Einzelschritte –

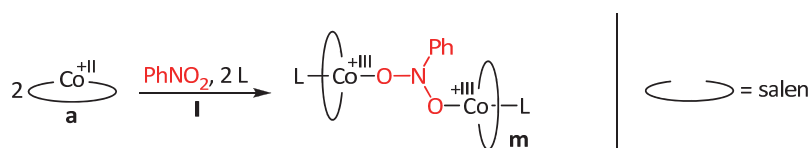


Abbildung 3.16: Aktivierung von Nitrobenzol in Schritt **I** des postulierten Mechanismus der Redoxcarbonylierung.

In Schritt **I** des postulierten Mechanismus wird Nitrobenzol von zwei  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ -Komplexen aktiviert und ein verbrückender Dihydroxylamido<sup>2-</sup>-Komplex **m** gebildet (Abbildung 3.16). Verbindung **m** ist nicht literaturbekannt, jedoch beobachteten DAS *et al.* bei ihren Untersuchungen eine attraktive Wechselwirkung zwischen Nitrobenzol und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ .<sup>[276]</sup> Im Vergleich zu anderen aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol ist  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  in Nitrobenzol sehr gut löslich. Dabei tritt auch eine intensive Braunfärbung auf. Zudem konnte im UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salen})]$  in Nitrobenzol eine deutliche Rot-Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zum Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salen})]$  in Ethanol festgestellt werden. Die Autoren isolierten ein Nitrobenzol-Addukt in Form eines schwarzen Feststoffes, welcher jedoch nur IR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Zusätzlich wird ohne weitere Informationen erwähnt, dass das Addukt in Alkoholen instabil ist.<sup>[276]</sup> An dieser Stelle wäre es interessant, ob es dabei zur Bildung eines Alkoxykomplexes kommt. Eigene Versuche zur Darstellung eines solchen Nitrobenzol-Katalysator-Addukts scheiterten.

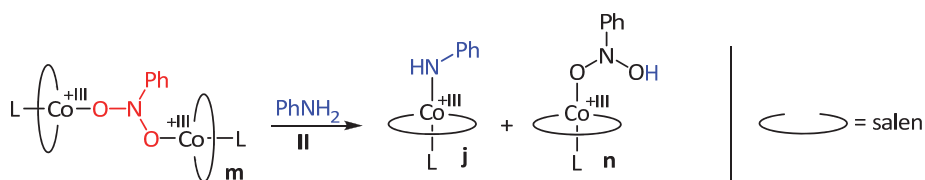


Abbildung 3.17: In Schritt **II** reagiert das Nitrobenzoladdukt **m** mit Anilin.

Das Nitrobenzoladdukt **m** reagiert in Schritt **II** mit Anilin, wobei ein Anilidokomplex **j** sowie die Verbindung **n** gebildet werden (Abbildung 3.17). Wie in Abschnitt 2.2.2 ausführlich diskutiert, gelang im Rahmen dieser Dissertation keine Darstellung einer Anilido-

Verbindung **j**. Dennoch gibt es einige Hinweise darauf, dass die vermutlich kurzlebige Spezies **j** gebildet wird und durch CO zum stabileren Carbamoylkomplex **k** abgefangen wird.

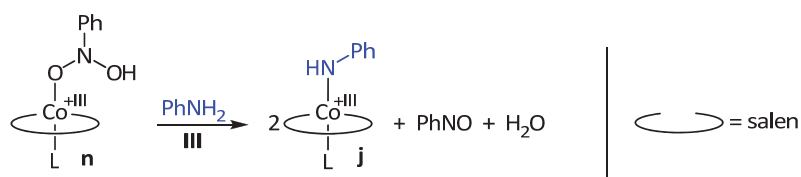


Abbildung 3.18: Schritt **III** des postulierten Mechanismus der Redoxcarbonylierung.

Für Verbindung **n** gibt es ebenso kein Literaturbeispiel. Diese intermediär auftretende Verbindung könnte in Schritt **III** mit einem weiteren Äquivalent Anilin analog zu Schritt **II** zu einem weiteren Äquivalent Anilidokomplex **j** sowie Nitrosobenzol und Wasser reagieren (Abbildung 3.18). Intermediär dürfte es zur Bildung von Phenylldihydroxylamin  $\text{PhN}(\text{OH})_2$  (Nitrosobenzol-Hydrat) kommen, welches zu Nitrosobenzol und Wasser eliminiert.<sup>[277-279]</sup> In Summe schematisieren die Schritte **I** bis **III** den ersten Desoxygenierungsschritt von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol und Wasser (Gleichung 48).



Die durchgeführten Experimente mit Nitrosobenzol als Edukt zeigen, dass Nitrosobenzol in Gegenwart von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ , TsOH und Kohlenmonoxid weiter umgesetzt werden kann. Dabei werden der Carbamoylkomplex **k** sowie der Tosylatkomplex **r** gebildet (vgl. Abbildung 3.14). Hierfür muss Nitrosobenzol weiter reduziert werden, um über einen Anilidokomplex **j** durch CO-Insertion das nachgewiesene Intermediat **k** zu bilden. Hierfür gibt es keine Literaturdaten, weshalb auch die nachfolgenden Schritte spekulativ sind.

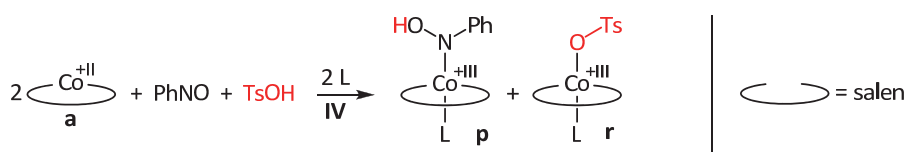


Abbildung 3.19: Erste Stufe der Reduktion von Nitrosobenzol.

In Schritt **IV** entsteht unter Oxidation von einem zusätzlichen Äquivalent  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  in Gegenwart von TsOH ein Hydroxylanilidokomplex **p** sowie ein Tosylatkomplex **r** (Abbildung 3.19). Es folgt eine reduktive Dehydratisierung zum Nitrenkomplex **q** in Schritt **V** sowie eine weitere Reduktion zum Anilidokomplex **j** (Abbildung 3.20).

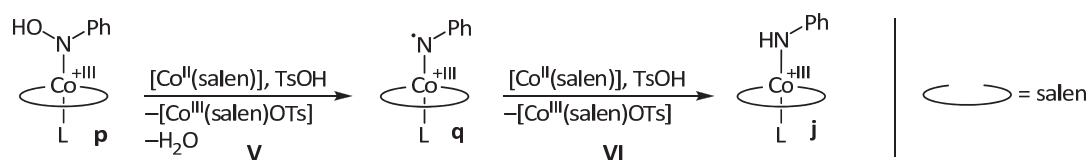


Abbildung 3.20: Weitere Reduktionsschritte **V** und **VI** vom Hydroxylanilidokomplex **p** zum Anilidokomplex **j**.

Ausgehend von zwei Äquivalenten Anilin und einem Äquivalent Nitrobenzol werden in Summe drei Äquivalente Anilidoverbindung **j** generiert, anschließend inseriert Kohlenmonoxid in die Cobalt-Stickstoff-Bindung. Dabei werden drei Äquivalente des Carbamoylintermediat **k** gebildet (CO-Insertion, Charakterisierung und Reaktivität siehe Abschnitt 2.2). Wie in der oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol folgt mit Schritt **VIII** ein nukleophiler Angriff von Anilin und Eliminierung zu *N,N'*-Diphenylharnstoff sowie den Cobalthydridokomplexen **f**. In einer katalyseunabhängigen Methanolyse wird der Harnstoff oberhalb von 120 °C zu MPC und Anilin solvolysiert (Schritt **X**, Abbildung 3.15).

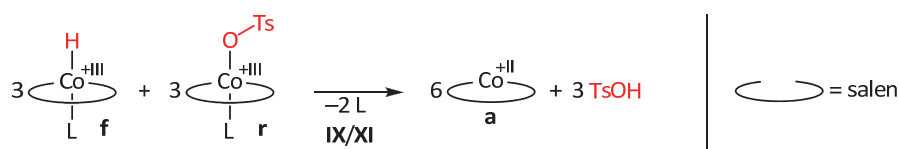
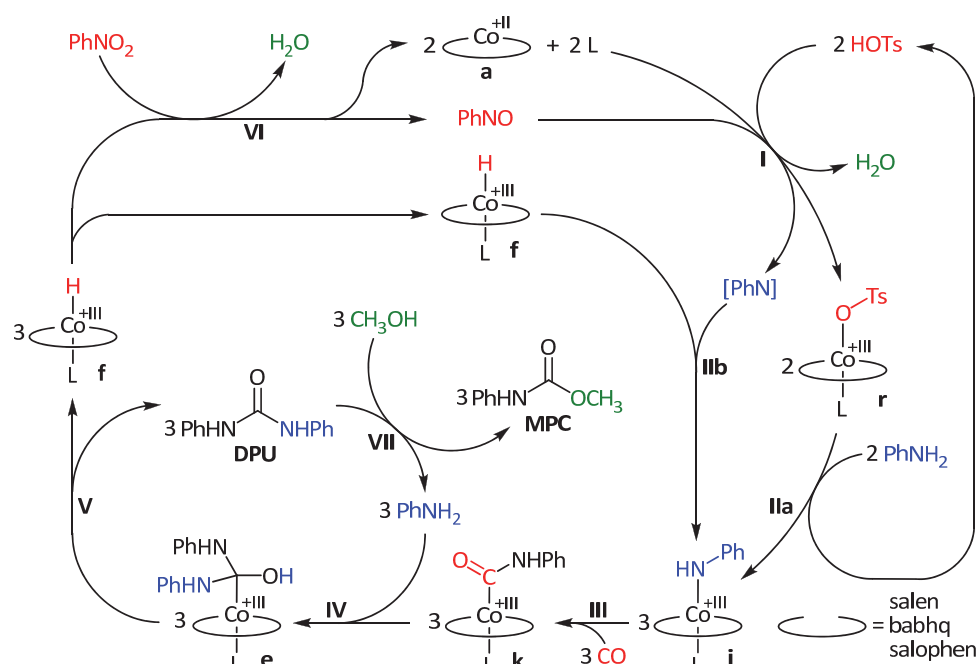


Abbildung 3.21: Regeneration des Cokatalysators sowie Rückgewinnung des Katalysators **a**.

Die drei Äquivalente der Cobalthydridoverbindung **f** stellen die Reduktionsäquivalente bereit, die für die Regeneration der drei Äquivalente des Katalysators und Reduktionsmittels Cobalt(II)-Komplex **a** sowie des Cokatalysators TsOH benötigt werden (Schritte **IX** und **XI**, Abbildung 3.21). Bei der Homolyse der Cobalthydridoverbindungen **f**<sup>17</sup> und der Reduktion der Tosylatkomplexe **r** werden die eingesetzten sechs Katalysatoräquivalente zurück-erhalten und der Katalysezyklus geschlossen.

<sup>17</sup> Weitere Informationen zur Cobalthydridoverbindung siehe Abschnitt 2.2.5.

## Nitrosobenzolaktivierungspfad



**Abbildung 3.22:** Postulierter Katalysezyklus für die cobaltkomplexcatalysierte Redoxcarbonylierung nach dem Nitrosobenzolaktivierungsweg – Nitrosobenzol, gebildet über die Reduktion von Nitrobenzol durch zwei Hydridokomplexe, wird über zwei Cobalt(II)-Komplexe sowie zwei Äquivalente des Kokatalysators weiter zum Nitren reduziert.

Neben dem Nitrobenzolaktivierungsweg kann zudem ein plausibler Mechanismus für eine primäre Aktivierung von Nitrosobenzol formuliert werden (Abbildung 3.22). Im Vergleich zum oben diskutierten Verlauf basiert der Zyklus auf der koordinativen Aktivierung und Reduktion von Nitrosobenzol, welches eindeutig als Reaktionsintermediat nachgewiesen werden konnte. Schritt **I** beschreibt die Bildung von zwei Äquivalenten Tosylatkomplex **r** und einem Äquivalent eines Phenylnitrens als Intermediat aus der Reduktion von Nitrosobenzol. Die notwendigen Reduktionsäquivalente liefern zwei Cobalt(II)-Komplexe **a**, die eine Sauerstoffabstraktion an dem im Vergleich zu PhNO<sub>2</sub> deutlich reaktiveren PhNO einleiten. In Gegenwart von zwei Äquivalente des Kokatalysators *p*-Toluolsulfonsäure entsteht nicht eine Co(III)–O–Co(III)-Spezies, sondern zwei Äquivalente des Tosylatkomplexes **r**. Das reaktivere Nitren wird formal durch Insertion in die Co–H-Bindung eines Hydridokomplexes **f**, welcher aus der Aminolyse eines Carbamoylkomplexes **k** (Schritte **IV** und **V**) stammt, abgefangen. Es bildet sich ein Anilidokomplex **j** (Schritt **IIb**). Tatsächlich stellen die ersten Schritte eine komplizierte, nicht eindeutig nachweisbare Reaktionskaskade mit vielen Variablen dar. So ist der Kokatalysator TsOH für Schritt **I** nicht zwingend notwendig, jedoch wird die PhNO-Aktivierung durch die Anwesenheit der starken Säure mit schwach koordinierendem Anion stark beschleunigt. Anstatt der Säure ROH (R = Ts) können aber auch andere Säuren wie Wasser (R = H) oder Methanol (R = CH<sub>3</sub>) –

wenngleich deutlich langsamer – die Bildung eines zur Aminolyse befähigten Cobalt(III)-Komplexes ausgehend von Nitrosobenzol und Cobalt(II) einleiten. In Schritt **IIa** werden die im ersten Schritt gebildeten Tosylatkomplexe **r** mit Anilin in zwei weitere Äquivalente des Anilidokomplexes **j** überführt. Die insgesamt drei Äquivalente des reaktiven Amido-komplexes **j** werden in Schritt **III** durch die schnelle, exergonische Insertion von Kohlenmonoxid in die Cobalt–Stickstoff-Bindung zu den stabileren Carbamoylkomplexen **k** abgefangen. Es folgt eine Aminolyse der Carbamoylintermediate **k** unter Freisetzung von drei Äquivalenten DPU sowie drei Äquivalenten der Cobalthydridspezies **f** (Schritte **IV** und **V**). Zwei Äquivalente der Hydridoverbindung **f**, des stärksten Reduktionsmittels im System, werden für die Reduktion des vergleichsweise schwer zu reduzierenden Nitrobenzols zu Nitrosobenzol und Wasser sowie zur Rückgewinnung des Cobalt(II)-Startkatalysators **a** benötigt (Schritt **VI**). Das dritte Äquivalent des Hydridokomplexes **f** steht in Schritt **I** für die Reduktion des Nitrosobenzols bzw. die Reduktion eines daraus formal erhaltenen Nitrens zur Verfügung. Analog zu den bisher diskutierten Carbonylierungsreaktionen ist der Harnstoff das primäre Katalyseprodukt, welches oberhalb von 120 °C zum Carbamat methanolysiert wird (Schritt **VII**).

### 3.1.4. Zusammenfassung

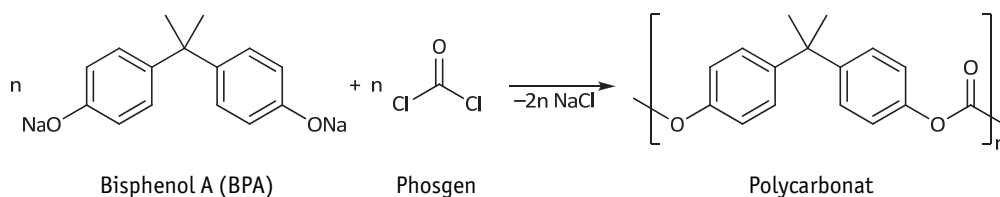
Aufgrund der Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen ist es gelungen, erste Einblicke in die ablaufenden Reaktionen der Redoxcarbonylierung von Anilin und Nitrobenzol zu erhalten. Auf Basis der Befunde wurden zwei plausible Mechanismen – einer auf Basis einer primären Nitrobenzolaktivierung, einer auf Basis einer Nitrosobenzolaktivierung – aufgestellt. Eine primäre Methanolaktivierung wurde dagegen mit Hilfe eines Konkurrenzexperiments ausgeschlossen. Dagegen ist auch eine primäre Anilinaktivierung in Gegenwart von Nitrobenzol bzw. Nitrosobenzol als Oxidationsmittel möglich und erklärt, warum zugesetztes Anilin als Promotor die Katalyse anschiebt: Denn es werden über die Aminolyse des intermediären Carbamoylkomplexes bereits zu Beginn Hydridokomplexäquivalente gebildet, die wahrscheinlich eine besondere Rolle bei der Reduktion des Nitrobenzols spielen. Die Initiierungsphase der katalytischen Umsetzung ist deutlich kürzer als bei Abwesenheit von Anilin (oder Wasser). Beide Zyklen vereint, dass der mehrmals eindeutig nachgewiesene Carbamoylkomplex **k** das Schlüsselintermediat darstellt. Zudem konnte gezeigt werden, dass Nitrosobenzol als Intermediat auftritt. So wird im ersten Postulat Nitrosobenzol in den ersten Schritten über Aktivierung und Reduktion von Nitrobenzol über zwei Cobalt(II)-Komplexe gebildet, während Nitrosobenzol im alternativen Mechanismusvorschlag im letzten Schritt durch Reduktion von Nitrobenzol mit Hilfe von zwei Cobalthydridspezies **f** gebildet wird. In der Folge startet der Alternativmechanismus mit der Komplex-Aktivierung des kinetisch labileren Nitrosobenzol – formal

eines Verwandten des Singulett-Sauerstoffs – und dessen formale Spaltung in ein Oxen und Phenylnitren an Cobalt-Komplexzentren.

Die Untersuchungen zeigen, dass Nitrosobenzol nur in Gegenwart des Cokatalysators TsOH weiter umgesetzt wird. Dies erklärt die Beobachtung von JACOB, nach der die Redoxcarbonylierung zwar auch ohne den Zusatz der Säure abläuft, aber einen deutlich verminderten Umsatz und eine wesentlich schlechtere Selektivität zur Folge hat.<sup>[18]</sup> Wie bei der oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol ist bei beiden Postulaten der Harnstoff das kinetische begünstigte Primärprodukt, welches oberhalb von 120 °C zum Carbamat methanolysiert wird.

### 3.2. Oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat

Polycarbonate weisen im Vergleich zu vielen anderen Kunststoffen besondere Eigenschaften wie Transparenz, Festigkeit, Steifigkeit sowie Beständigkeit in einem großen Temperaturbereich auf und sind darüber hinaus gute elektrische Isolatoren.<sup>[280-281]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften finden Polycarbonate in vielen Bereichen, wie zum Beispiel der Automobilindustrie, Elektroindustrie und Medizintechnik, Anwendung.<sup>[280]</sup> Aber auch für viele Konsumgüter wird auf Polycarbonate gesetzt, wobei CDs und DVDs mit zu den prominentesten Beispielen zählen dürften. Polycarbonate sind im Vergleich zu anderen Kunststoffen relativ teuer, können aber leicht eingefärbt und verarbeitet werden.<sup>[280]</sup> Der weltweite Bedarf an Polycarbonaten stieg im Zeitraum von 1990 bis 2007 kontinuierlich von 0.61 Mt auf etwa 3.15 Mt.<sup>[281]</sup> Die technisch wichtigsten Polycarbonate basieren auf Bisphenol A (BPA) und werden zumeist in einer Grenzflächenkondensationsreaktion aus BPA mit Phosgen synthetisiert (Abbildung 3.23).<sup>[281]</sup> Dazu wird Bisphenol A in wässriger Natronlauge in das Phenolat überführt und mit in der organischen Phase physikalisch gelöstem Phosgen umgesetzt.<sup>[282]</sup> An der Phasengrenze bildet sich das Polymer, welches unter den Markennamen Makrolon® und Lexan® vertrieben wird.



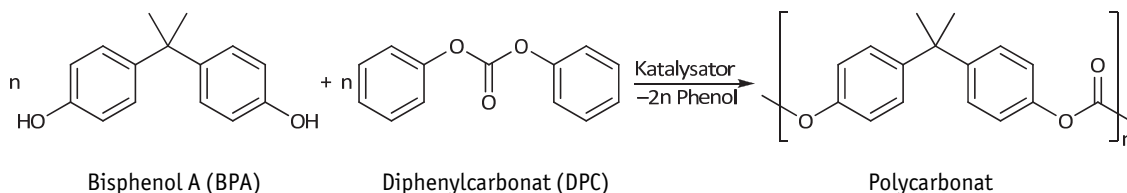
**Abbildung 3.23:** Polykondensation von Bisphenol A mit Phosgen zum Polycarbonat.

Das toxische und korrosive Phosgen selbst, wie auch die großen Mengen an organischen, meist chlorierten Lösungsmitteln, Wasser und Natronlauge stellen wesentliche Nachteile dar. Hinzu kommen zwei Äquivalente Natriumchlorid je umgesetzten Bisphenol A als Abfallprodukt, welche weiter aufgereinigt oder entsorgt werden müssen, was mit zusätzlichen Kosten verbunden ist. Deshalb sind Polycarbonate auf Basis von BPA im Vergleich zu anderen Kunststoffen verhältnismäßig teuer.<sup>[283]</sup> In Zeiten mit zunehmenden Umweltgedanken und Kostenbewusstsein wird die Entwicklung atomökonomischer Verfahren forciert, um die über Jahrzehnte etablierte, unökologische Phosgenierung ablösen zu können.

Eine bereits industrialisierte, phosgenfreie Alternative ist die Schmelzpolykondensation von BPA mit Diphenylcarbonat (DPC) als C<sub>1</sub>-Synthon (Abbildung 3.24). GENERAL ELECTRIC stellte das Polycarbonat ursprünglich über dieses Verfahren her, bevor die Grenzflächenkondensation eingeführt wurde.<sup>[282]</sup> Die Umesterungsreaktion von DPC wird zunächst bei 180 bis 220 °C in Gegenwart eines Katalysators gestartet und später wird die Temperatur

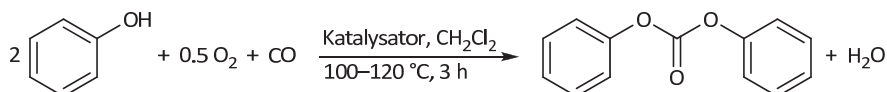


auf etwa 300 °C erhöht.<sup>[281]</sup> Um die Reaktion durch Entfernen von Phenol zu vervollständigen wird dabei bei verminderten Druck gearbeitet. Während bei der Grenzflächenkondensation Molmassen bis 200 kg/mol synthetisiert werden können, sind bei der Schmelzpolykondensation nur Molmassen bis etwa 30 kg/mol möglich.<sup>[281]</sup>



**Abbildung 3.24:** Umesterungsreaktion von Diphenylcarbonat mit Bisphenol A zum Polycarbonat.

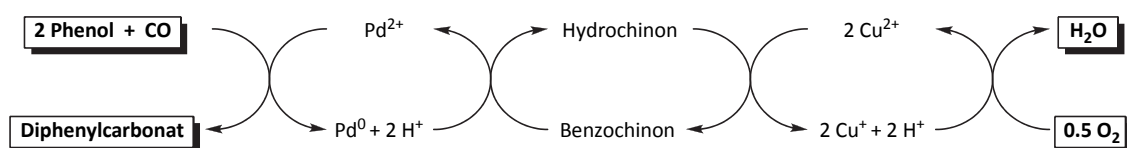
Das bei diesem Verfahren eingesetzte Diphenylcarbonat wird zuvor über ein zweistufiges Umesterungsverfahren aus Phenol und Dimethylcarbonat (DMC) gewonnen. Dabei werden unter anderem Titan-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Lithium- oder Aluminiumverbindungen, meist Alkoxide, Oxide oder Acetate, als Katalysatoren eingesetzt.<sup>[284]</sup> DMC wiederum wird über die kupferkatalysierte oxidative Carbonylierung von Methanol phosgenfrei hergestellt (ENICHEM-Prozess).<sup>[285]</sup> Die Vielzahl an notwendigen Syntheseschritten verteuert die Produktion von „phosgenfreiem“ Polycarbonat. Deshalb versuchen einige Gruppen, DPC direkt in einer katalysierten oxidativen Carbonylierung aus Phenol effizient herzustellen (Abbildung 3.25).



**Abbildung 3.25:** Oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat und Wasser.

HALLGREN *et al.* (GENERAL ELECTRIC) publizierten, dass Phenol in Gegenwart eines Palladiumkomplexes, eines redoxaktiven Cokatalysators, einer Base und eines wasserentziehenden Mittels oxidativ zu Diphenylcarbonat carbonyliert werden kann.<sup>[286-288]</sup> Jedoch waren lange Reaktionszeiten notwendig, um akzeptable Umsätze zu erhalten. Auf die ersten Untersuchungen von HALLGREN *et al.* folgten eine Fülle von Patenten und mittlerweile auch wissenschaftlichen Publikationen.<sup>[289-290]</sup> Bisher konnten jedoch nur mit teuren Palladiumsystemen gute Umsätze erhalten werden. Palladium(0) kann nur sehr langsam mit molekularem Sauerstoff oxidiert werden, weshalb für eine schnelle Reoxidation zu Palladium(II) redoxaktive Cokatalysatoren zugesetzt werden müssen. GOYAL *et al.* untersuchten und optimierten die palladiumkatalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol mit Kupfer(II)acetat als Redox-Cokatalysator, da mit diesem bessere Ausbeuten als mit diversen Cer-, Mangan-, Cobalt-, Chrom-, Osmium-, Ruthenium-, Molybdän- oder Eisenverbindungen erhalten wurden.<sup>[291-292]</sup> Daneben fügten die Autoren noch ein Tetrabutylammoniumhalogenid als Phasentransferkatalysator sowie Molsieb 4 Å hinzu.

Der Zusatz von Benzochinon oder Hydrochinon als zusätzlichem organischem Redox-Cokatalysator führte zu einer Vervierfachung der Aktivität, während mit anderen Chino-  
nen kaum Verbesserungen erzielt wurden. GOYAL *et al.* vermuteten, dass das Benzochinon hauptsächlich zur Reoxidation des Kupfer-Cokatalysators notwendig ist, nachdem dieser das Palladiummetall wieder in die aktive Palladium(II)spezies überführt hat.<sup>[292]</sup> Nur kurze Zeit später publizierten VAVASORI *et al.* ähnliche Ergebnisse, jedoch gingen die Auto-  
ren davon aus, dass der organische Cokatalysator Benzochinon für die Regenerierung der aktiven Palladium(II)spezies sorgt und dabei selbst zu Hydrochinon reduziert wird.<sup>[293]</sup> Der anorganische Cokatalysator reoxidiert das gebildete Hydrochinon in Gegenwart von Sauerstoff zu Benzochinon und dem Nebenprodukt Wasser (Abbildung 3.26).



**Abbildung 3.26:** Darstellung der ablaufenden Prozesse bei der palladiumkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Phenol.

Während GOYAL *et al.* die besten Ergebnisse bei Temperaturen zwischen 90 bis 100 °C erhielten, erzielten VAVASORI *et al.* ihren Spitzenwert bei 140 °C, jedoch optimierten diese ihr System auf Basis von [Co(acac)<sub>3</sub>] als Cokatalysator.<sup>[292-293]</sup> VAVASORI *et al.* erreichten unter optimalen Bedingungen einen TOF-Wert von 400 h<sup>-1</sup>.<sup>[293]</sup> Neben [Co(acac)<sub>3</sub>] testeten die Autoren auch [Co(salen)], stellten jedoch nur eine geringe Aktivität<sup>18</sup> fest. Für beide Cobalt-Cokatalysatoren erhielten VAVASORI *et al.* bei Abwesenheit eines deutlichen Benzochinonüberschusses in etwa halbierte TOF-Werte. Abweichend von diesen Befunden erhielten LAPIDUS *et al.* mit [Co(salen)] als Cokatalysator bessere Ergebnisse als mit [Co(acac)<sub>3</sub>].<sup>[294]</sup>

### 3.2.1. Eigene Ergebnisse für das Kupfer-Hydrochinon-Cokatalysatorsystem

In eigenen Experimenten wurden ausgewählte Experimente aus der Literatur wiederholt und stichprobenartig verschiedene Variationen der Katalysatorsystemzusammensetzung getestet. Ziel des Screenings war es zu prüfen, ob die Anzahl und Menge der vielen Zusätze verringert werden kann. Eine Optimierung aller Parameter wurde dagegen nicht angestrebt. GOYAL *et al.* publizierten folgende Reaktionsbedingungen für die palladiumkatalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol, mit einem Cokatalysatorsystem auf Basis von Hydrochinon und einem Kupfer(II)salz:<sup>[291]</sup> 8.33 mmol Phenol mit 0.14 mol% Palladium(II)chlorid, 0.90 mol% wasserfreiem Kupfer(II)acetat, 4.50 mol% Hydrochinon,

<sup>18</sup> TOF-Wert mit [Co(salen)] etwa 1/10 des TOF-Wertes, welcher mit [Co(acac)<sub>3</sub>] erhalten wurde.

4.50 mol% Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) und 1 g aktiviertem Molsieb 3 Å. Die Komponenten des Katalysatorsystems samt Promotoren wurden für zwei Stunden im Vakuum bei 70 °C getrocknet. Danach wurde das Phenol zugegeben, mit 6.6 g Dichlormethan versetzt und der Autoklav mit 3 bar Sauerstoff sowie 60 bar Kohlenmonoxid beschickt. Die Katalyse wurde anschließend für drei Stunden bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt.

Die gewählten Reaktionsbedingungen der eigenen Experimente ähneln größtenteils den von GOYAL *et al.*<sup>[291]</sup> beschriebenen Bedingungen. Die Ansätze wurden auf 10.00 mmol Phenol vergrößert. Anstatt Palladium(II)chlorid wurde -acetat verwendet, da LAPIDUS *et al.* damit in ihren Untersuchungen wesentlich bessere Ergebnisse als mit Palladium(II)chlorid erzielten.<sup>[294]</sup> Als Cokatalysator wurde Kupfer(II)acetat-Monohydrat verwendet. Auf die zweistündige Trocknung der eingewogenen Komponenten wurde aus praktischen Gründen verzichtet. Es wurde jeweils 1 g aktiviertes Molsieb mit einer Porenweite von 4 Å zugefügt. Als Lösungsmittel wurden 7.5 g absolutes Dichlormethan eingesetzt. Die Autoklaven wurden mit 3 bar Sauerstoff und 37 bar Kohlenmonoxid beschickt und die Reaktionsmischungen für drei Stunden bei 100 °C gerührt. Tabelle 3.2 zeigt nochmals einen Überblick über die Literaturbedingungen und den gewählten Bedingungen für die eigenen Untersuchungen.

**Tabelle 3.2:** Vergleich mit der Literatur bezüglich der gewählten Reaktionsbedingungen für die palladiumkatalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol mit Cu(OAc)<sub>2</sub> und Hydrochinon als Cokatalysatoren.

GOYAL <i>et al.</i> <sup>[291]</sup>	Eigene Bedingungen
8.33 mmol Phenol	10.00 mmol Phenol
0.14 mol% PdCl <sub>2</sub>	0.14 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub>
0.90 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub>	0.90 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
4.50 mol% Hydrochinon	4.50 mol% Hydrochinon
4.50 mol% TBAB	4.50 mol% TBAB
1 g Molsieb 3 Å	1 g Molsieb 4 Å
6.6 g CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.5 g CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> absolut
3 bar O <sub>2</sub>	3 bar O <sub>2</sub>
60 bar CO	37 bar CO
100 °C	100 °C
3 h	3 h

Die Ergebnisse der ersten Experimente sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die Ausbeute an Diphenylcarbonat betrug 47%, bei einer akzeptablen Selektivität von 80%. GOYAL *et al.* publizierten für dieselbe Reaktionsdauer eine Ausbeute von lediglich 24.4%, ohne Angabe einer Selektivität.<sup>[291]</sup> Dies zeigt bereits, welchen enormen Einfluss offensichtlich geringe Änderungen in den Reaktionsbedingungen zur Folge haben können. Die erhalte-

ne, deutlich höhere DPC-Ausbeute dürfte auf die Verwendung einer abweichenden Palladium-Quelle zurückzuführen sein. LAPIDUS *et al.* konnten mit ihren Untersuchungen unter sehr ähnlichen Katalysebedingungen (vgl. Tabelle 3.6) zeigen, dass die Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  statt  $\text{PdCl}_2$  zu wesentlich besseren Ergebnissen führt.<sup>[294]</sup> Bei Verwendung von Tetraethylammoniumbromid (Tabelle 3.3, Eintrag 2) wird eine etwas niedrigere Ausbeute bei einer gleichbleibenden Selektivität erhalten. Die Ammoniumverbindungen sind kein Katalysator für die oxidative Carbonylierung, jedoch scheinen sie für die Katalyse unabdingbar zu sein. VAVASORI *et al.* ermittelten, dass die Aktivität bis zu einem Verhältnis von  $\text{TBAB}/\text{Pd} = 40$  ansteigt.<sup>[293]</sup> Zudem scheint das Gegenion eine gewisse Rolle zu spielen. Bei Verwendung des Chlorids, Iodids oder Acetats fällt die Aktivität stark ab, wie die Untersuchungen von GOYAL *et al.* zeigen.<sup>[292]</sup> Es ist bekannt, dass die Reduktion von Übergangsmetallen in Gegenwart von Tetraalkylammoniumverbindungen zu stabilisierten, nano-strukturierten Metall-Clustern führt.<sup>[293, 295-297]</sup> Die Stabilisierung verhindert die Aggregation zu größeren Strukturen und damit das Ausfällen von elementarem Palladium bevor die Reoxidation stattfinden kann.

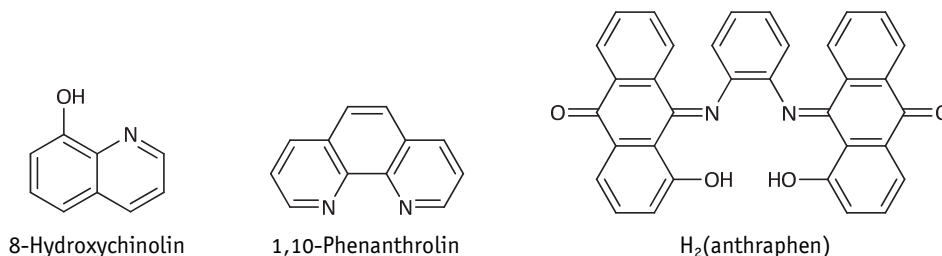
**Tabelle 3.3:** Tabelle 1 zu den durchgeführten Experimenten der oxidativen Carbonylierung von Phenol.

#	Cokatalysatorsystem und Zusätze	PTK	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in $\text{h}^{-1}$
1	0.92 mol% $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	TBAB	47	59	80	159	53
2	0.92 mol% $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	TEAB	42	53	80	148	49
3	0.92 mol% $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	$^{12}\text{Im}$	kein DPC nachw.			–	–
4	0.84 mol% $\text{CuBr}$ + 1.2 mol% $^{12}\text{Imidazol}$	TBAB	kein DPC nachw.			–	–
5	0.84 mol% $\text{CuBr}$ + 1.1 mol% $^{12}\text{Imidazol}$	–	kein DPC nachw.			–	–
6	0.48 mol% $^{12}\text{Im}_2\text{Cu}_2\text{Br}_2$	TBAB	kein DPC nachw.			–	–
7	0.91 mol% $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ + 4.50 mol% $\text{M}^{12}\text{ImBr}$	–	kein DPC nachw.			–	–

**PTK:** Phasentransferkatalysator; **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency;  
**Reaktionsbedingungen:** 10.00 mmol Phenol, 0.14 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 4.50 mol% Hydrochinon, 100 °C, 3 h, 3 bar  $\text{O}_2$ , 37 bar  $\text{CO}$ , 7.5 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1.0 g Molsieb 4 Å;  **$\text{M}^{12}\text{ImBr}$ :** 1-Methyl-3-dodecylimidazoliumbromid.

In einem weiteren Experiment wurde 1-Dodecylimidazol als Ligand in Abwesenheit einer Tetraalkylammoniumverbindung getestet. 1-Dodecylimidazol weist keinen positiven Effekt auf die oxidative Carbonylierung von Phenol auf, weshalb kein DPC gefunden wurde (Tabelle 3.3, Eintrag 3). Einträge 4 bis 6 in Tabelle 3.3 zeigen, dass auch mit anderen Kupferquellen zusammen mit 1-Dodecylimidazol kein DPC erhalten wird, selbst wenn TBAB zugegeben wurde. Speziell  $^{12}\text{Im}_2\text{Cu}_2\text{Br}_2$  ist als Sauerstoffaktivator bekannt,<sup>[298]</sup> weshalb eine mangelnde Reoxidation des Palladiums wahrscheinlich ausgeschlossen werden kann. Vielmehr ist zu vermuten, dass 1-Dodecylimidazol sehr gut koordiniert, wodurch das Palladium sehr gut abgeschirmt wird und somit die Redoxprozesse inhibiert. Eintrag 7 zeigt einen weiteren Versuch, die Tetraalkylammoniumverbindungen durch andere Verbindungen zu ersetzen. 1-Methyl-3-dodecylimidazoliumbromid weist ebenso

wie TBAB eine lange Alkylkette und ein positiv geladenes Stickstoffatom auf. Darüber hinaus dient wie bei TBAB Bromid als Gegenion. Dennoch konnte unter ähnlichen Bedingungen im Vergleich zu den Experimenten mit TBAB oder TEAB als Phasentransferkatalysatoren (Einträge 1 und 2) keine DPC-Bildung nachgewiesen werden.



**Abbildung 3.27:** In der oxidativen Carbonylierung von Phenol eingesetzte Liganden.

Mit 8-Hydroxychinolin, 1,10-Phenanthrolin und H<sub>2</sub>(anthraphen) wurden weitere Stickstoffliganden in der oxidativen Carbonylierung getestet. 1,10-Phenanthrolin fungiert als neutraler, bidentater Stickstoffligand, 8-Hydroxychinolin als monoanionischer bidentater N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>-Ligand und H<sub>2</sub>(anthraphen) als dianionischer tetradentater N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ligand. Darüber hinaus weist H<sub>2</sub>(anthraphen) zwei chinoiden Funktionen auf, welche ähnlich zu Benzochinon an der Reoxidation von Palladium(0) beteiligt sein könnten.

**Tabelle 3.4:** Tabelle 2 zu den durchgeführten Experimenten der oxidativen Carbonylierung von Phenol.

#	Cokatalysatorsystem und Zusätze	PTK	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in h <sup>-1</sup>
1	1.10 mol% Hydroxychinolin	TBAB	<5% DPC			–	–
2	0.28 mol% Hydroxychinolin	TBAB	<10% DPC			–	–
3	1.06 mol% Phenanthrolin	TBAB	kein DPC nachw.			–	–
4	0.19 mol% Phenanthrolin	TBAB	<5% DPC			–	–
5	1.04 mol% H <sub>2</sub> (anthraphen)	TEAB	<5% DPC			–	–

**PTK:** Phasentransferkatalysator; **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency;  
**Reaktionsbedingungen:** 10.00 mmol Phenol, 0.14 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.92 mol% Cu(OAc)<sub>2</sub>, 4.50 mol% Hydrochinon, 100 °C, 3 h, 3 bar O<sub>2</sub>, 37 bar CO, 7.5 g CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.0 g Molsieb 4 Å.

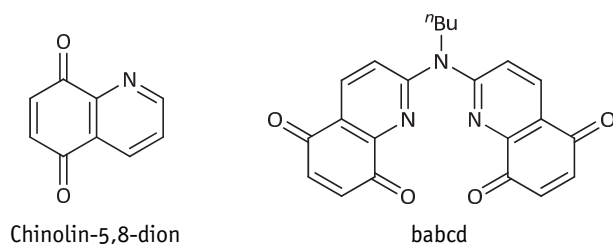
Die Einträge in Tabelle 3.4 zeigen deutlich, dass alle drei Liganden einen inhibierenden Effekt auf die palladiumkatalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol aufweisen. Selbst bei geringen Mengen (Einträge 2 und 4) werden nur teils geringe Ausbeuten an Diphenylcarbonat detektiert. Die chinoiden Strukturen des H<sub>2</sub>(anthraphen) tragen nicht zur Reoxidation des Palladiums bei, wie ein Vergleichsexperiment ohne den Zusatz von Hydrochinon verdeutlicht (Tabelle 3.5, Eintrag 1). Bei gleicher Ligandkonzentration wird ohne Hydrochinon kein Diphenylcarbonat gefunden, während mit Hydrochinon noch geringe Mengen gebildet wurden. Ein inhibierender Effekt diverser Chelatliganden, speziell auch 1,10-Phenanthrolin wurde bereits von VAVASORI *et al.* beobachtet.<sup>[299]</sup>

**Tabelle 3.5:** Tabelle 3 zu den durchgeführten Experimenten der oxidativen Carbonylierung von Phenol.

#	Cokatalysatorsystem und Zusätze	PTK	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in h <sup>-1</sup>
1	1.07 mol% H <sub>2</sub> (anthraphen) <b>26</b>	TEAB	kein DPC nachw.			–	–
2	0.31 mol% Chinolin-5,8-dion <b>14</b>	TBAB	34	44	77	118	39
3	2.10 mol% Chinolin-5,8-dion <b>14</b>	TBAB	11	20	54	37	12
4	0.29 mol% Chinolin-5,8-dion <b>14</b>	–	<1% DPC			–	–
5	0.29 mol% Chinolin-5,8-dion + 4.5 mol% LiBr	–	kein DPC nachw.			–	–
6	0.14 mol% babcd <b>36</b>	TBAB	23	31	75	80	27
7	0.14 mol% babcd <b>36</b>	–	<1% DPC			–	–
8	4.50 mol% Hydrochinon	TEAB	47	59	80	159	53

**PTK:** Phasentransferkatalysator; **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency;  
**Reaktionsbedingungen:** 10.00 mmol Phenol, 0.14 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 0.92 mol% Cu(OAc)<sub>2</sub>, 4.50 mol% Hydrochinon, 100 °C, 3 h, 3 bar O<sub>2</sub>, 37 bar CO, 7.5 g CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.0 g Molsieb 4 Å.

Als Ersatz für das Hydrochinon wurden zwei weitere chinoide Verbindungen geprüft, welche zusätzlich als Stickstoffliganden fungieren (Abbildung 3.27). Zum einen wurde Chinolin-5,8-dion, zum anderen *N*-<sup>n</sup>-Butylamino-bis(chinolin-5,8-dion) (babcd) eingesetzt. Die beiden redoxaktiven Verbindungen wurden über Oxidation mit Bis(trifluoracetoxy)iodosobenzol aus 8-Hydroxychinolin beziehungsweise H<sub>2</sub>(babhq) hergestellt (vgl. Abschnitt 4.1.5).

**Abbildung 3.28:** Neben H<sub>2</sub>(anthraphen) in der oxidativen Carbonylierung von Phenol eingesetzte chinoide Liganden.

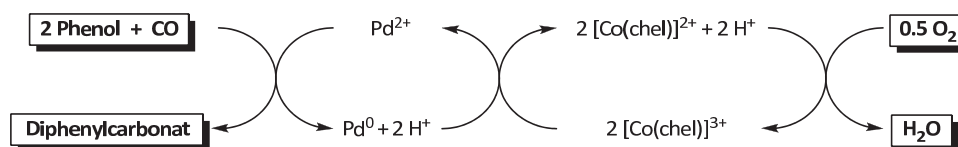
Die Einträge 2 und 3 in Tabelle 3.5 für das Chinolin-5,8-dion zeigen zum einen, dass diese Verbindung wie Hydrochinon am Reoxidationsschritt des Palladiums teilnimmt. Zum anderen wird deutlich, dass auch mit zunehmender Konzentration dieser Liganden eine inhibierende Wirkung auftritt. Mit 0.31 mol% Chinolin-5,8-dion, also etwa zwei Äquivalenten bezogen auf Palladium, wurden etwas schlechtere Ergebnisse als mit 4.50 mol% Hydrochinon (HQ/Pd = 32) (Tabelle 3.5, Eintrag 8) erhalten. Bereits bei 2.10 mol% Chinolin-5,8-dion sank die Aktivität auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Wertes. Dennoch sind die bei der geringen Menge an Chinolin-5,8-dion erhaltene Ausbeute und Selektivität im Vergleich zum herkömmlichen Redoxkatalysator Hydrochinon beachtlich, da im Falle von Hydrochinon als Cokatalysator mit 4.5 mol% etwa die 15-fache Menge zugegeben werden musste. Zwar wurden bei den eigenen Untersuchungen keine Experimente mit geringen Mengen an Hydrochinon durchgeführt, doch zeigen die ausführlichen Studien

von VAVASORI *et al.*, dass die besten Katalyseergebnisse bei einem Verhältnis von 30:1 (Benzochinon (BQ)/Pd)<sup>19</sup> erhalten wurden.<sup>[293]</sup> Bei Verhältnissen geringer als BQ/Pd = 20 fiel die Aktivität stark ab. Bei BQ/Pd = 2 erhielten die Autoren nur noch etwa 1/15 der Aktivität von BQ/Pd = 30.<sup>[293]</sup> Jedoch kann mit Chinolin-5,8-dion als Ligand der Phasentransferkatalysator nicht ersetzt werden, wie Eintrag 4 in Tabelle 3.5 zeigt. Ohne TBAB wurden sehr geringe Mengen an DPC detektiert. Daran änderte auch die Zugabe von Lithiumbromid nichts (Tabelle 3.5, Eintrag 5). Dieses Experiment wurde durchgeführt, da VAVASORI *et al.* vermuteten, dass das Br<sup>-</sup>-Gegenion von TBAB zur Bildung von [PdBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> führen könnte, was den Reoxidationsschritt erleichtern soll.<sup>[293]</sup> Eine Bromidquelle ohne gleichzeitiges Vorhandensein einer Tetraalkylammoniumverbindung scheint nicht ausreichend zu sein. Aber auch geringe Mengen des neuen chinoiden Liganden babcd (Abbildung 3.28) können als organischer Redox-Cokatalysator eingesetzt werden (Tabelle 3.5, Eintrag 6). Bei einem Verhältnis von babcd/Pd = 1 (0.14 mol%) wurde noch ein TOF-Wert von 27 erhalten, was in etwa der Hälfte des TOF-Wertes mit 4.5 mol% Hydrochinon als organischem Cokatalysator entspricht (Tabelle 3.5, Eintrag 8). Weitere Konzentrationen wurden nicht geprüft. Jedoch ist auch babcd nicht in der Lage, TBAB zu ersetzen. Wie Eintrag 7, zeigt wurde ohne den Zusatz von TBAB kaum DPC nachgewiesen.

### 3.2.2. Eigene Ergebnisse mit Cobaltkomplexen als Cokatalysatoren

In den bisherigen Experimenten diente Kupfer(II)acetat in Kombination mit einer chinoiden Verbindung wie Hydrochinon als Cokatalysator (vgl. Abbildung 3.26), um das gebildete Palladium(0) mit molekularem Sauerstoff effizient zu reoxidieren. VAVASORI *et al.* aber auch LAPIDUS *et al.* testeten auch das als Sauerstoffaktivator bekannte [Co(salen)] als Redoxkatalysator (Abbildung 3.29), jedoch mit unterschiedlichem Ergebnis.<sup>[293-294]</sup> Unter ihren Reaktionsbedingungen stellten VAVASORI *et al.* nur eine geringe Aktivität fest. Mit [Co(acac)<sub>3</sub>] erhielten die Autoren eine etwa 10-fach höhere TON als mit [Co(salen)].<sup>[293]</sup> Dagegen erzielten LAPIDUS *et al.* unter ähnlichen Katalysebedingungen bessere Werte für [Co(salen)] als für [Co(acac)<sub>3</sub>] als Cokatalysator.<sup>[294]</sup> LAPIDUS *et al.* verwendeten im Vergleich zu VAVASORI *et al.* deutlich höhere Drücke, höhere Reaktionstemperaturen, weniger Phasentransferkatalysator und ein geringes Verhältnis Cokatalysator/Palladium.

<sup>19</sup> Für die Katalyse ist es belanglos, ob zu Beginn Benzochinon oder Hydrochinon zugesetzt wird.



**Abbildung 3.29:** Darstellung der ablaufenden Prozesse bei der palladiumkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Phenol mit  $[\text{Co}(\text{chel})]$  als Cokatalysator (vgl. Abbildung 3.26).

Mit Hilfe eines geeigneten Cobalt-Chelatkomplexes  $[\text{Co}(\text{chel})]$  könnte im Vergleich zum  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ -Hydrochinon-System eine Komponente eingespart werden, wenngleich es sich dabei um sehr günstige Materialien im Vergleich zum teuren Palladium handelt. In eigenen Experimenten wurde die palladiumkatalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol mit  $[\text{Co}(\text{salen})]$  als Cokatalysator wiederholt und mit weiteren Cobalt-Chelatkomplexen verglichen. Dazu wurden die Konzentrationsverhältnisse sowie die Temperatur an die Bedingungen von LAPIDUS *et al.* angepasst.<sup>[294]</sup> Aufgrund der apparativen Ausstattung war ein Gesamtdruck von 132 bar nicht praktikabel, weshalb dieselben Druckbedingungen wie bei den bisherigen Experimenten gewählt wurden. Tabelle 3.6 zeigt diesbezüglich eine Gesamtübersicht über die gewählten Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Literatur.<sup>[294]</sup>

**Tabelle 3.6:** Vergleich mit der Literatur bezüglich der gewählten Reaktionsbedingungen für die palladiumkatalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol mit  $[\text{Co}(\text{chel})]$  als Cokatalysator.

LAPIDUS <i>et al.</i> <sup>[294]</sup>	Eigene Bedingungen
25.50 mmol Phenol	10.00 mmol Phenol
0.78 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.78 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$
1.56 mol% $[\text{Co}(\text{salen})]$	1.56 mol% $[\text{Co}(\text{chel})]$
4.39 mol% TBAB	4.50 mol% TBAB
1 g Trocknungsmittel*	1 g Molsieb 4 Å
13.2 g $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	7.5 g $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ absolut
10 bar (80% $\text{O}_2$ , 20% He)	3 bar $\text{O}_2$
122 bar CO	37 bar CO
120 °C	120 °C
1–6 h	3 h

\* LAPIDUS *et al.* machten keine Angaben zur Art des gewählten Trocknungsmittels.

Einträge 1 und 2 in Tabelle 3.7 zeigen die Ergebnisse für  $[\text{Co}(\text{salen})]$  als Cokatalysator mit TBAB beziehungsweise TEAB als Phasentransferkatalysatoren. In beiden Fällen werden deutlich schlechtere Werte gefunden als für das Kupfer(II)acetat-Hydrochinon-System. Mit TEAB wurde eine etwas höhere Ausbeute bei einer besseren Selektivität erhalten als mit TBAB, während diesbezüglich beim Kupfer(II)acetat-Hydrochinon-System keine gravierenden Unterschiede festzustellen waren. Erstaunlicherweise stellten LAPIDUS *et al.* einen gegenteiligen Effekt fest.<sup>[294]</sup> Die Autoren beobachteten mit TEAB eine geringere



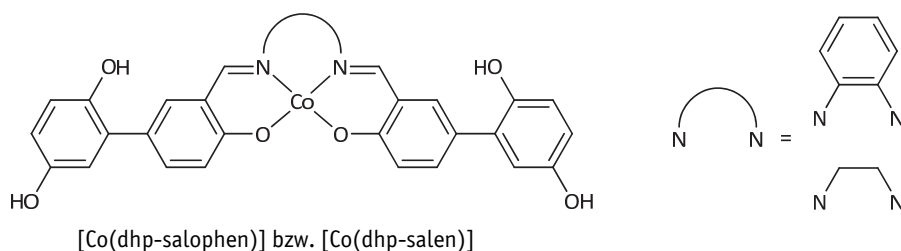
Selektivität als mit TBAB. Mit [Co(salophen)] und [Co(babhq)] (Tabelle 3.7, Einträge 3 und 4) als Alternativen zu [Co(salen)] wurden nur geringfügig schlechtere Werte erhalten. In allen Fällen liegt die TOF bei  $5 \text{ h}^{-1}$ .

**Tabelle 3.7:** Tabelle 4 zu den durchgeführten Experimenten der oxidativen Carbonylierung von Phenol.

#	Cokatalysatorsystem und Zusätze	PTK	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in $\text{h}^{-1}$
1	1.56 mol% [Co(salen)] <b>37</b>	TEAB	25	43	58	16	5
2	1.56 mol% [Co(salen)] <b>37</b>	TBAB	21	58	36	13	4
3	1.56 mol% [Co(salophen)] <b>40</b>	TEAB	22	47	48	14	5
4	1.56 mol% [Co(babhq)] <b>42</b>	TEAB	23	41	55	14	5

**PTK:** Phasentransferkatalysator; **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency; **Reaktionsbedingungen:** 10.00 mmol Phenol, 0.78 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 120 °C, 3 h, 3 bar O<sub>2</sub>, 37 bar CO, 7.5 g CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.0 g Molsieb 4 Å.

Die Untersuchungen von VAVASORI *et al.* zeigen, dass sich auch bei den Cobalt-Komplexen der Zusatz von großen Mengen Benzochinon (BQ/Pd = 30) als förderlich erwies und eine Verdopplung der TOF-Werte zur Folge hatte.<sup>[293]</sup> Jedoch war es das Ziel des Screenings, die Anzahl und Menge an nötigen Zusätzen zu verringern, weshalb die Cobalt-(Hydrochinon-SCHIFF-Basen)-Hybrid-Komplexe [Co(dhp-salophen)] und [Co(dhp-salen)] als Cokatalysatoren für die palladiumkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Phenol synthetisiert wurden (Abbildung 3.30). [Co(dhp-salophen)] wurde von BÄCKVALL *et al.* für die palladiumkatalysierte 1,4-Bisacetoxylierung von 1,3-Cyclohexadien entwickelt. Auch hier fungierte der Cobalt-Komplex als Cokatalysator für den Reoxidationsschritt mit molekularem Sauerstoff.<sup>[1, 23]</sup> Die Autoren kuppelten hierfür an das Salophen-Grundgerüst je eine Hydrochinoneinheit in *para*-Position zu den Sauerstoffhaftatomen.



**Abbildung 3.30:** Cobalt-(Hydrochinon-SCHIFF-Basen)-Hybrid-Komplexe.

Während mit [Co(dhp-salen)] als Hybrid-Cokatalysator kein Unterschied in der Aktivität zu [Co(salen)] festgestellt werden konnte (Tabelle 3.8, Einträge 1 und 2), konnte mit [Co(dhp-salophen)] eine Steigerung der Ausbeute und Selektivität erzielt werden (Eintrag 3). Hier scheint, dass die Anbindung der Hydrochinoneinheiten einen positiven Einfluss auf die Katalyse hat. Aufgrund der chinoiden Struktur wurde auch

[Co(anthraphen)]<sup>20</sup> eingesetzt (Abbildung 3.36). Mit [Co(anthraphen)] als Cokatalysator konnten Ausbeute und Selektivität nochmals gesteigert werden (Eintrag 4). Im Vergleich zu [Co(salen)] stieg die Aktivität um den Faktor zwei. Doch selbst nach Halbierung der Komplex-Konzentration wurde immer noch eine bessere Ausbeute bei etwa gleichbleibender Selektivität erhalten (Eintrag 5). Erwartungsgemäß kann auch bei den Cobalt-Komplexen nicht auf den Phasentransferkatalysator verzichtet werden, wie Eintrag 6 in Tabelle 3.8 zeigt.

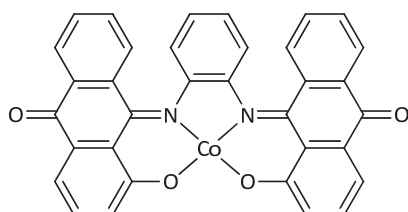


Abbildung 3.31: Strukturformel von [Co(anthraphen)].

Tabelle 3.8: Tabelle 5 zu den durchgeführten Experimenten der oxidativen Carbonylierung von Phenol.

#	Cokatalysatorsystem und Zusätze	PTK	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in h <sup>-1</sup>
1	1.56 mol% [Co(salen)] <b>37</b>	TBAB	21	58	36	13	4
2	1.56 mol% [Co(dhp-salen)] <b>46</b>	TBAB	21	58	37	14	5
3	1.56 mol% [Co(dhp-salophen)] <b>47</b>	TBAB	38	48	79	25	8
4	1.56 mol% [Co(anthraphen)]	TBAB	44	52	84	28	9
5	0.79 mol% [Co(anthraphen)]	TBAB	33	41	81	21	7
6	0.40 mol% [Co(anthraphen)] <sup>a</sup>	–	<1% DPC		–	–	–

**PTK:** Phasentransferkatalysator; **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency;  
**Reaktionsbedingungen:** 10.00 mmol Phenol, 0.78 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 120 °C, 3 h, 3 bar O<sub>2</sub>, 37 bar CO, 7.5 g CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.0 g Molsieb 4 Å; **a:** 0.20 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>.

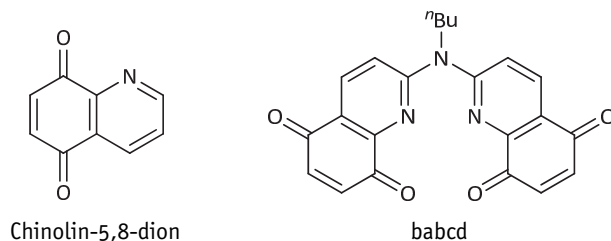
### 3.2.3. Zusammenfassung

In dem Kurzprojekt zur palladiumkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat wurde geprüft, ob die Anzahl und Menge der nötigen Zusätze prinzipiell verringert werden kann.

Die Untersuchungen zeigten, dass unter den gewählten Katalysebedingungen mit Palladium(II)acetat als Katalysator sowie Zusatz von Hydrochinon, Kupfer(II)acetat und Tetra-butylammoniumbromid die besten Ergebnisse erhalten wurden. Das im Überschuss eingesetzte Hydrochinon konnte durch geringe Mengen Chinolin-5,8-dion oder babcd (Abbildung 3.32) erfolgreich ersetzt werden. Dabei wurden etwas schlechtere Ausbeuten

<sup>20</sup> [Co(anthraphen)] wurde von A. JACOB aus der eigenen Arbeitsgruppe bereitgestellt.

erhalten, jedoch dürfte eine Optimierung der Reaktionsbedingungen weitere Verbesserungen zur Folge haben.



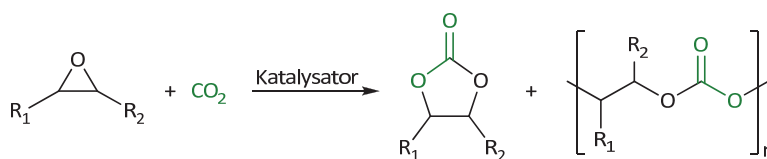
**Abbildung 3.32:** In der oxidativen Carbonylierung von Phenol erfolgreich eingesetzte chinoide Liganden.

Generell ist es möglich das Kupfer(II)acetat-Hydrochinon-System durch Cobalt-SCHIFF-Basenkomplexe zu ersetzen. Dabei konnten durch Einsatz von Cobaltkomplexen chinoider  $N_2O_2^{2-}$ -Chelatliganden,  $[Co(dhp-salophen)]$  und  $[Co(anthraphen)]$ , als Cokatalysatoren Ausbeute und Selektivität gegenüber den in der Literatur verwendeten  $[Co(salen)]$  gesteigert werden. Bester Cobalt-Cokatalysator war  $[Co(anthraphen)]$  (1.56 mol%) mit der höchsten Selektivität (84%) und dem höchsten TON- (28) bzw. TOF-Wert (9). Unter den gewählten Bedingungen scheint dennoch die billige Kombination Kupfer(II)acetat-Hydrochinon als Cokatalysatorsystem überlegen zu sein. Die Ergebnisse der eigenen Experimente legten zudem unmissverständlich dar, dass bei Verwendung von Palladiumsalzen als Katalysatoren der Zusatz von Tetraalkylammoniumbromiden unabdingbar ist.

In einem größeren Forschungsprojekt mit gezielter Optimierung aller Parameter dürften weitere Steigerungen von Ausbeute und Selektivität möglich sein. VAVASORI *et al.* berichteten beispielsweise, dass bei einer Temperatur von 140 °C wesentlich höhere TOF-Werte erhalten wurden als bei 100 °C.<sup>[293]</sup> Warum die Autoren dennoch alle Studien bei 100 °C durchgeführt haben wird allerdings nicht deutlich. Zudem hat Menge und Art des verwendeten Molsiebs einen erheblichen Einfluss auf die Katalyseaktivität, wie GOYAL *et al.* publizierten.<sup>[292]</sup> Bei Verwendung von Molsieb mit einer Porengröße von 3 Å konnten die Autoren die Ausbeute im Vergleich zu den Experimenten mit Molsieb der Porengröße 4 Å annähernd verdoppeln. Bei Verwendung der Cobalt-Cokatalysatoren scheint eine weitere Optimierung des Phasentransferkatalysators möglich, da hier ein wesentlich geringeres Verhältnis PTK/Pd verwendet werden konnte. Auch der Zusatz von weiteren Stickstoff-Chelatliganden könnte förderlich sein. Während beim Kupfer(II)acetat-Hydrochinon-System ein Zusatz nachteilig ist,<sup>[299]</sup> konnten LAPIDUS *et al.* beim Cobalt-Cokatalysatorsystem durch Zusatz von beispielsweise Phenanthrolin oder Terpyridin weitere Verbesserungen erzielen.<sup>[294]</sup>

### 3.3. Synthese von zyklischen Carbonaten sowie Polycarbonaten aus Epoxiden und Kohlendioxid

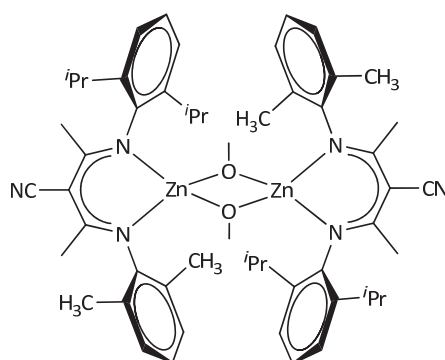
Als weitere Alternative zur Phosgenroute können organische Carbonate neben der oxidativen Carbonylierung von Alkoholen beziehungsweise Phenolen auch aus Kohlendioxid und Oxiranen hergestellt werden. Auch hierfür sind geeignete Katalysatorsysteme nötig, um selektiv das gewünschte Carbonat zu erhalten. Derzeit werden als Edukte sehr häufig Propylenoxid (PO) und Cyclohexenoxid (CHO) eingesetzt. Aber auch Ethylenoxid, Butylenoxid und seltener auch anspruchsvollere Substrate wie z.B. Limonenoxid werden verwendet. Zu unterscheiden sind im Wesentlichen zwei verschiedene Produktklassen: Zum einen werden sehr häufig zyklische Carbonate erhalten (vgl. Abbildung 3.33), welche vor allem als dipolar-aprotische Lösungsmittel, Elektrolyte für Lithiumionenakkumulatoren, zur Darstellung von Feinchemikalien, als Additive für Kraftstoffe und Lacke aber auch als Alkylierungsmittel Anwendung finden.<sup>[300]</sup> Darüber hinaus können diese bei Ringöffnungspolymerisationen zur Darstellung von Polycarbonaten und Polyurethanen eingesetzt werden.<sup>[300]</sup> Formal gesehen handelt es sich bei den zyklischen Verbindungen um CO<sub>2</sub>-Insertionsprodukte, wobei hierfür zunächst eine Ringöffnung des Epoxids am Katalysator notwendig ist.



**Abbildung 3.33:** Schematische Darstellung der katalysierten Insertion von CO<sub>2</sub> in Epoxide sowie der Copolymerisation zu Polycarbonaten.

Zum anderen können aus der Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> auch direkt Polycarbonate erhalten werden (Abbildung 3.33). Aufgrund der besonderen Eigenschaften wie Transparenz, Festigkeit, Steifigkeit, Hitzebeständigkeit sowie als guter elektrischer Isolator finden Polycarbonate in vielen Bereichen wie zum Beispiel der Automobilindustrie, Elektroindustrie und Medizintechnik Anwendung.<sup>[280]</sup> Aber auch für viele Konsumgüter wird auf Polycarbonate gesetzt, wobei CDs und DVDs mit zu den prominentesten Beispielen zählen dürften. Polycarbonate sind im Vergleich zu anderen Kunststoffen relativ teuer, können aber leicht eingefärbt und verarbeitet werden.<sup>[280]</sup> Sowohl für das cyclische als auch für das Polycarbonat wird eine annähernde 100 %ige Atomökonomie erreicht, sofern das jeweilige Carbonat selektiv erhalten wird. Jedoch gilt zu beachten, dass über die Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> aliphatische und alizyklische Polycarbonate erhalten werden, während das wichtigste industriell produzierte Polycarbonat aus dem aromatischen Bisphenol A (BPA) hergestellt wird (siehe Abschnitt 3.2). Sollte es

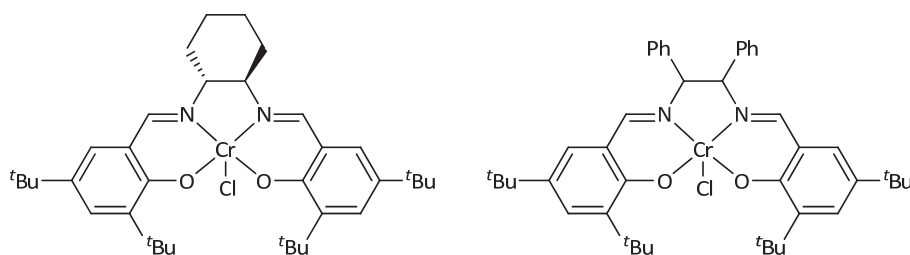
dennoch gelingen, auf diesem Wege unter wirtschaftlichen Bedingungen Polymere mit vergleichbaren Eigenschaften darzustellen, könnte die Phosgenroute in Zukunft abgelöst werden. Mit Kohlendioxid steht zudem im Vergleich zu Kohlenmonoxid ein nicht toxischer, billiger und letztlich schier unendlich vorhandener C<sub>1</sub>-Baustein zur Verfügung. Bisher wurden jedoch nur wenige aliphatische Polycarbonate produziert, da diese nur geringe thermische Stabilitäten beziehungsweise eine leichte thermische Verformbarkeit aufweisen.<sup>[301]</sup>



**Abbildung 3.34:** Exemplarische Darstellung eines von COATES *et al.* erstmals eingesetzten Zink- $\beta$ -Diiminatokomplexe.<sup>[301]</sup>

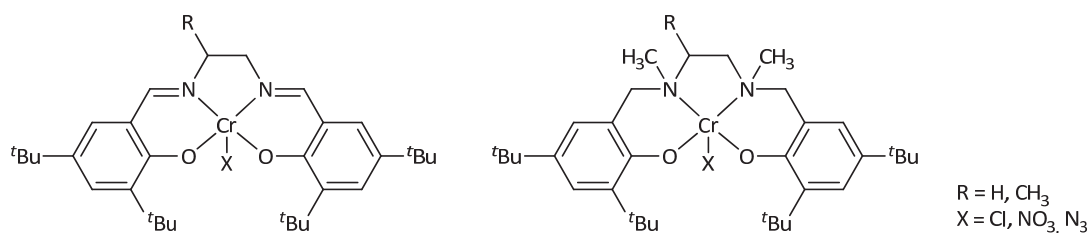
INOUE *et al.* waren die ersten, die die Copolymerisation von Epoxiden und Kohlendioxid beobachteten, nachdem sie Jahre zuvor die Homopolymerisation von Propylenoxid intensiv erforscht hatten.<sup>[302-304]</sup> Für die Copolymerisation verwendeten sie ein 1:1 Gemisch aus Diethylzink und Wasser, erhielten jedoch nur sehr geringe Umsätze unter verhältnismäßig harschen Bedingungen (80 °C, 20–50 atm CO<sub>2</sub>). Im Laufe der nächsten Jahrzehnte wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen eine Vielzahl an weiteren Zinkverbindungen als heterogene, später mit [Al(tpp)Cl]-Komplexen<sup>21</sup> erstmals aber auch homogene Katalysatoren untersucht, wobei jedoch weiterhin relativ geringe Umsätze bei teils tagelangen Reaktionen auftraten.<sup>[280, 300-301, 305]</sup> Es folgten wichtige Entwicklungsschritte auf Basis der von DARENSBOURG *et al.* eingesetzten Zink-Bisphenolat-Komplexe, die deutlich gesteigerte Aktivitäten gegenüber den bisherigen Katalysatoren zeigten.<sup>[306-307]</sup> COATES *et al.* beschrieben später verschiedene substituierte Zink- $\beta$ -Diiminatokomplexe (Abbildung 3.34) als sehr aktive Katalysatoren, mit welchen TOF-Werte von bis zu 2290 h<sup>-1</sup> für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO<sub>2</sub> erreicht werden konnten.<sup>[308-310]</sup> Es gilt aber zu beachten, dass dieser Wert nach einer Reaktionszeit von 10 min errechnet wurde und einer TON von lediglich 382 entspricht.

<sup>21</sup> Tpp = 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin



**Abbildung 3.35:** Die zuerst eingesetzten Chrom-Salenkomplexe für die Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden.<sup>[311-313]</sup>

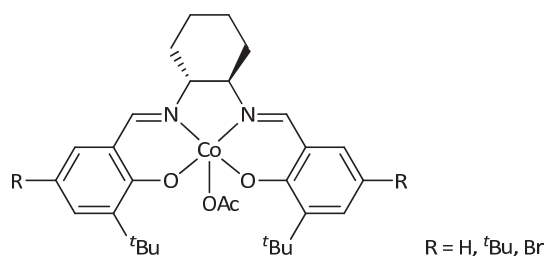
Um die Jahrtausendwende publizierten die Gruppen um JACOBSEN, DARENSBOURG und NGUYEN den erfolgreichen Einsatz von verschiedenen Chrom-Salen-Komplexen (Abbildung 3.35),<sup>[311-313]</sup> nachdem zuvor bereits unterschiedliche  $[\text{Cr}(\text{tpp})\text{Cl}]$ -Komplexe mit 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) als Cokatalysator untersucht wurden.<sup>[314-315]</sup> Während DARENSBOURG *et al.* zunächst *N*-Methylimidazol als Cokatalysator für die Copolymerisation von CHO und  $\text{CO}_2$  einsetzten, verwendeten NGUYEN *et al.* DMAP und erhielten für verschiedene terminale aliphatische Epoxide zyklische Carbonate.<sup>[280]</sup> Aber auch NGUYEN *et al.* beobachteten für CHO eine Tendenz zur Bildung von Copolymeren. DARENSBOURG *et al.* konnten auch ohne Zusatz eines Cokatalysators bei 80 °C und 58.5 bar  $\text{CO}_2$  eine Copolymerisation von CHO feststellen. Allerdings beobachteten sie eine ausgeprägte Induktionsperiode, was auf das Fehlen des Cokatalysators zurückgeführt wurde.<sup>[280]</sup>



**Abbildung 3.36:** Salen- und Salan-Komplexe für die Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden im Vergleich.<sup>[301, 316]</sup>

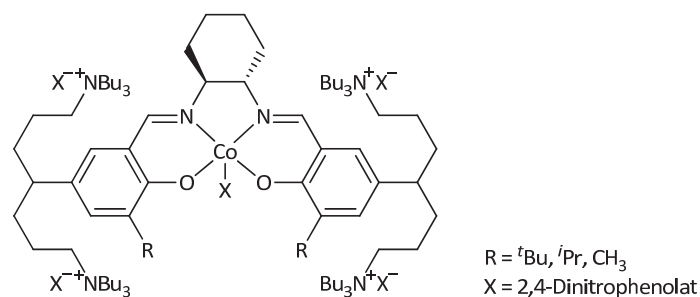
Für ein besseres Verständnis zu den ablaufenden Reaktionen wurde bei weiteren Untersuchungen begonnen, kinetische Daten zu erhalten. Zur Reaktionsverfolgung setzten DARENSBOURG *et al.* auf *in situ* FT-ATR-IR-Messungen, welche direkt durch ein Silizium-Kristallfenster im Autoklaven aufgenommen wurden.<sup>[317]</sup> Aus den daraus resultierenden Ergebnissen konnten erste Einblicke in die Reaktionen mit und ohne Cokatalysator sowie bei verschiedenen Reaktionsbedingungen erhalten werden. Aufgrund der unterschiedlichen Schwingungsbanden war es möglich, die Bildung der zyklischen Produkte und der Polycarbonate nebeneinander zu verfolgen, Aktivierungsenergien zu berechnen und Rückschlüsse auf die Steuerung der Selektivität und Inhibierungen durch die Cokatalysatorkonzentration zu ziehen (siehe unten). RAO *et al.* verglichen die Aktivitäten verschiedener Chrom-Salane (siehe Abbildung 3.36) mit denen der Salen-Pedanten bei der Copolymerisation von PO mit  $\text{CO}_2$  und stellten überraschenderweise fest, dass die Salan-

Derivate bis zu 30 Mal aktiver sind.<sup>[301, 316]</sup> Es wird vermutet, dass die gesteigerte Aktivitäten auf die  $sp^3$ -Hybridisierung am Stickstoff zurückzuführen ist.



**Abbildung 3.37:** Erstmals von COATES *et al.* in der Copolymerisation eingesetzte Cobalt-Salen-Komplexe.<sup>[318]</sup>

Erste Ergebnisse für SCHIFF-Basenkomplexe des Cobalts wurden von LU *et al.* publiziert.<sup>[280]</sup> COATES *et al.* veröffentlichten kurz darauf ihre Untersuchungen zur Copolymerisation von PO und CO<sub>2</sub> mit [Co<sup>III</sup>(salen)]-Derivaten mit Acetat als Gegenion (Abbildung 3.37).<sup>[318]</sup> Die drei Katalysatoren wiesen Selektivitäten von >99% bezüglich der Polymerbildung auf, wobei zwischen 90 und 99% Carbonateinheiten nachgewiesen werden konnten. Ohne den Zusatz von Cokatalysatoren wurden TOF-Werte von 17–81 h<sup>-1</sup> erreicht. Durch Zugabe von beispielsweise einem Äquivalent [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]Br konnten diese mehr als verdoppelt werden, allerdings führte der Cokatalysator auch zu einer sehr schlechten Selektivität bezogen auf Polycarbonat.<sup>[319]</sup> Doch schon der Austausch des Acetat-Gegenions gegen Phenolate mit elektronenziehenden Gruppen am aromatischen Ring führte wieder zu einer hohen Aktivität bezüglich der Polymerisation. Diese Befunde zeigen, welche enormen Einflüsse die Kombination von Cokatalysator und Gegenion auf die Aktivität des Katalysators haben. Es folgte eine Reihe von Studien mit unterschiedlichen Salen-Derivaten, verschiedenen Cokatalysatoren und Substraten.<sup>[280, 300-301, 305]</sup> Beispielsweise wurde mit (*S*)-Propylenoxid annähernd eine Verdopplung in der Aktivität gegeben über *rac*-Propylenoxid beobachtet. Als Cokatalysatoren wurden vor allem neutrale *N*-heterozyklische Amine, Ammoniumsalze sowie diverse Phosphoniumverbindungen untersucht, mit unterschiedlichem Einfluss auf die Aktivität je nach Substrat, Katalysator, Produktklasse und äußeren Bedingungen.<sup>[280, 300-301, 305]</sup> Eine neuere Entwicklung ist die gezielte Anbringung des Cokatalysators am Ligandengerüst des Katalysators. NAKANO *et al.* publizierten 2006 ein Salen-Derivat mit zwei Piperidin- bzw. Piperidinium-Seitenketten.<sup>[320]</sup> Durch diese Strukturveränderung wurde die *backbiting*-Nebenreaktion (siehe unten) zum zyklischen Carbonat effektiv unterbunden.



**Abbildung 3.38:** Von *S et al.* synthetisierte Salen-Derivate mit beachtlicher Aktivität in der PO-Copolymerisation.<sup>[321]</sup>

*S et al.* erreichten später mit ihren neu entwickelten Katalysatoren beachtliche Katalysergebnisse.<sup>[321]</sup> Die Autoren brachten an anderer Stelle zwei verzweigte Seitenketten mit je zwei Ammoniumfunktionen an (Abbildung 3.38). Für die Copolymerisation von PO und  $\text{CO}_2$  ermittelten die Autoren mit dem neuen Katalysator für  $R = i\text{Pr}$  einen TOF-Wert von  $26000 \text{ h}^{-1}$  bei einer Selektivität von  $>99\%$ . Auch eine Halbierung der Katalysatorkonzentration führte zu einer unveränderten Aktivität. Aufgrund der vier Ammoniumgruppen war eine Abtrennung der Katalysators nach Beendung der Polymerisation ohne Probleme möglich. ICP-MS-Untersuchungen bestätigten, dass nur Spuren von Cobalt (1–2 ppm) im isolierten Polymer verblieben. Eine einfache Rückgewinnung des Katalysators senkt nicht nur etwaige Kosten eines Produktionsprozesses, sondern ist je nach Verwendungszweck des produzierten Polymers in Hinblick auf die Toxizität mancher Metalle obligatorisch.

## Mechanismus

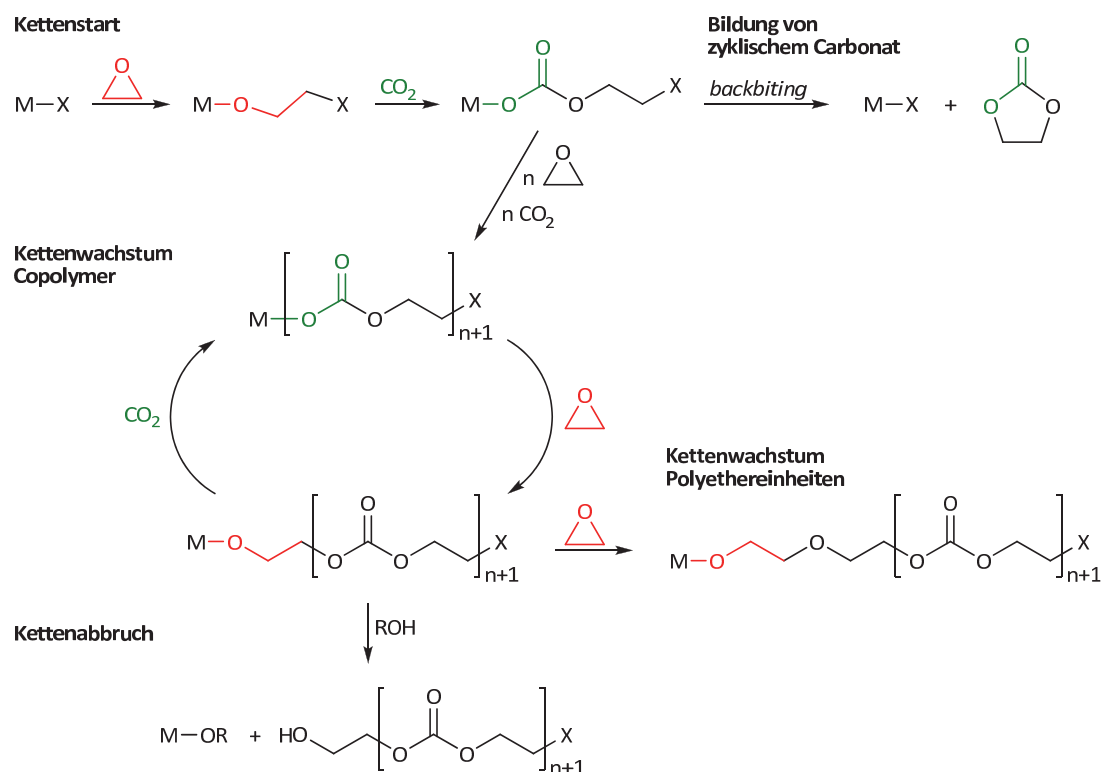
Der Mechanismus der LEWIS-Säure-katalysierten Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden ist im Detail nicht bekannt. Im Wesentlichen wird je nach eingesetztem Komplex und Zentralmetall ein mono- wie auch bimetallischer Mechanismus diskutiert.<sup>[280, 301]</sup> Der prinzipielle Ablauf über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus ist in Abbildung 3.39 gezeigt.

Die Reaktion beginnt mit der Koordination eines Epoxidmoleküls an das Metallzentrum des Katalysators gefolgt von einem nukleophilen Angriff des Gegenions  $X$  ( $X = \text{Halogenid}, \text{Carboxylat}, \text{Organocarbonat}, 2,4\text{-Dinitrophenolat}, \text{Azid}$ ) unter Ringöffnung und Bildung eines Alkoxykomplexes.<sup>22</sup> Verläuft die Ringöffnung monometallisch ist die Voraussetzung eine *cis*-ständige Koordination des Epoxids und des Gegenions  $X$ . In einem bimetallischen Prozess greift das Gegenion des zweiten Katalysatormoleküls an und öffnet das Oxiran. Im nächsten Schritt folgt eine direkte Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Metall-Sauerstoffbindung unter Bildung eines Carbonatkomplexes. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Insertion keiner freien Koordinationsstelle am Metallzentrum bedarf und somit monome-

<sup>22</sup> Ist die Gruppe  $X$  ein Alkoxid oder Aryloxid startet die Reaktion mit der Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Metall-Sauerstoff-Bindung.



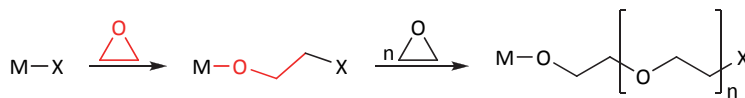
tallisch ohne Vorkoordination von  $\text{CO}_2$  verläuft.<sup>[280]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei entscheidend von der Nukleophilie und Sterik der Alkoxygruppe ab.



**Abbildung 3.39:** Postulierter Mechanismus für die Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden.<sup>[301]</sup>

Für den weiteren Verlauf kommen zwei verschiedene Wege in Frage. Durch die abwechselnde Insertion von Epoxid und  $\text{CO}_2$  wird ein stetiges Kettenwachstum des Polycarbonates erhalten. Dabei ist erneut die Koordination und Ringöffnung der Epoxidmoleküle aus der *cis*-Position heraus notwendig. Häufig wird jedoch kein Copolymer, sondern ein zyklisches Carbonat als Haupt- oder Nebenprodukt erhalten. Hierfür wird das so genannte *backbiting*, ein intramolekularer Angriff des metallgebundenen Anions, verantwortlich gemacht. Diese Ringschlussreaktion wird sehr häufig bei aliphatischen Epoxiden beobachtet und wird dabei mit steigender Temperatur immer ausgeprägter.<sup>[280]</sup> Die zyklischen Carbonate sind thermisch stabil und lassen sich nicht weiter, wie etwa in einer Ringöffnungspolymerisation, umsetzen.<sup>[301]</sup> DARENSBOURG *et al.* ermittelten für einen Chrom-Salen-Komplex (siehe Abbildung 3.35, links) und Propylenoxid sowie Cyclohexenoxid die Aktivierungsbarrieren sowohl für die Copolymer- wie auch die Carbonatbildung.<sup>[280, 322]</sup> Dabei stellten sie in beiden Fällen eine höhere Barriere für die Carbonatbildung fest. Für Cyclohexenoxid wurde für den *backbiting*-Schritt eine um 86 kJ/mol höhere Aktivierungsbarriere als für die Copolymerisation ermittelt. Der Unterschied in den Barrieren ist bei Propylenoxid mit 33 kJ/mol wesentlich schwächer ausgeprägt, weshalb hier häufiger zyklisches Begleitprodukt beobachtet wird. Die höhere

Barriere für die Bildung von Cyclohexencarbonat kann mit einer größeren Ringspannung erklärt werden.

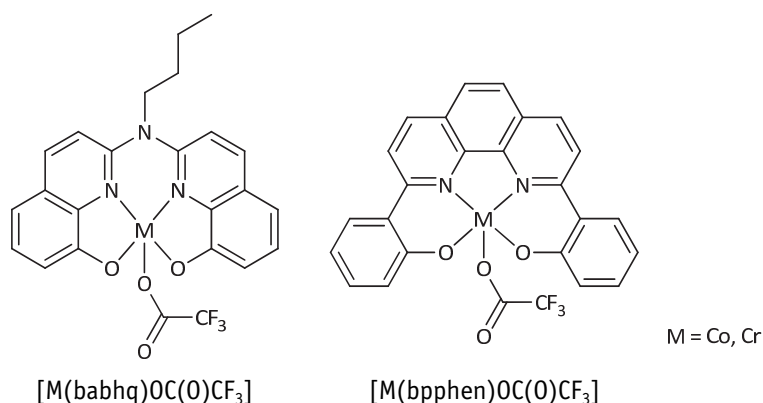


**Abbildung 3.40:** Homopolymerisation von Ethylenoxid.

Selten wird bei der Copolymerisation neben der alternierenden Insertion von  $\text{CO}_2$  und Epoxiden auch eine zwischenzeitliche Homopolymerisation der Epoxide beobachtet (Abbildung 3.40). Die Folge sind ein oder mehrere Etherverknüpfungen bis hin zum Polyether. Meist wird aber eine 90 bis 100 %ig abwechselnde Insertion von  $\text{CO}_2$  und Epoxid beobachtet. Die mehrmalige Insertion von Epoxiden tritt mit Salen-Komplexen als Katalysatoren im Allgemeinen wenig ausgeprägt auf.<sup>[280]</sup> Ein Kettenabbruch bei der Copolymerisation wird beispielsweise durch den Zusatz eines Alkohols oder Wasser eingeleitet. Es resultieren ein Polymer mit endständiger Hydroxyfunktion und ein Alkoxykomplex, der den Mechanismus erneut durchläuft. Aber auch Verunreinigungen führen auf selbigem Wege zu einem Kettenabbruch.

### 3.3.1. Eigene Katalysatoren

Ein Blick auf die wichtigsten Entwicklungen der letzten Jahrzehnte zeigt, dass Komplexe der 3d-Metalle Chrom, Cobalt und Zink zu den wichtigsten Katalysatoren dieser Copolymerisationsreaktionen gehören.<sup>[280, 300-301, 305]</sup> Seltener wurden auch Aluminium-, Magnesium-, Kupfer-, Ruthenium-, Mangan- und Zinnkomplexe untersucht. Anders als bei vielen anderen alternativen Ansätzen spielen Edelmetalle wie Palladium und Platin praktisch keine Rolle, was besonders wichtig ist, da Prozesse auf Basis dieser Metalle wesentlich kostenintensiver sind und damit schnell unwirtschaftlich werden.



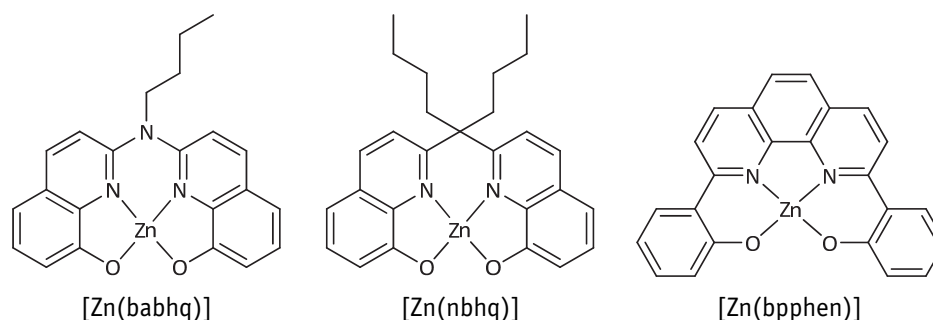
**Abbildung 3.41:** Neue und bisher ungeprüfte Salen-analoge Cobalt- und Chromkomplexe mit tetradentaten Liganden.

Gerade mit Cobalt und Chrom als Zentralatome wurden vorrangig Salen-Komplexe mit teils sehr guten Ergebnissen untersucht. Verschiedenste Substituenten am gesamten Ligandgerüst wurden auf ihren Einfluss auf die Katalyseaktivität untersucht. Aber auch die Ethylendiaminbrücke wurde gegen alternative Diaminspacer ausgetauscht. Die besten Ergebnisse wurden meist mit einer *trans*-Cyclohexyldiaminbrücke erzielt. Im Grunde blieb die Minimalstruktur bei allen Komplexen das Salen-Grundgerüst. Im Arbeitskreis SUNDERMEYER konnte mit mannigfaltigen Untersuchungen zu verschiedenen Carbonylierungsreaktionen gezeigt werden, dass die Cobaltkomplexe der teils neuartigen Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden (siehe Abbildung 2.137) den Cobalt-Salen-Komplexen ebenbürtige Vertreter darstellen.<sup>[18, 225]</sup> Hinzu kommt der Vorteil, dass die Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden überaus hydrolysestabil sind, da die formale Iminfunktionalität im Vergleich zum Salen-Liganden im aromatischen Ligandgerüst eingebracht und dadurch geschützt wurde. Selbiges gilt für den literaturbekannten tetradentaten und starrereren Liganden H<sub>2</sub>(bpphen). Diese Salen-analogen Liganden wurden bisher in der Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> nicht untersucht, was jedoch aufgrund der Ähnlichkeit zum prominenten Salen-Liganden erstrebenswert scheint. Deshalb wurden die Cobalt- und Chromkomplexe [M(babhq)OC(O)CF<sub>3</sub>] und [M(bpphen)OC(O)CF<sub>3</sub>] (M = Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>) synthetisiert, um sie in der Copolymerisation verschiedener Epoxiden mit CO<sub>2</sub> einzusetzen und mit den analogen Salen-Komplexen<sup>23</sup> zu vergleichen. Da im Katalysescreening auch die Unterschiede zwischen den beiden aktiven Metallzentren untersucht werden sollten, musste ein Gegenion gewählt werden, welches bei beiden Komplexen ohne größere Probleme eingeführt werden kann. Eines der besten Gegenionen für die Copolymerisationsreaktionen mit Cobalt-Salen-Katalysatoren stellt 2,4-Dinitrophenolat (DNP) dar. Dieses wurde auch von S *et al.* bei den Komplexen verwendet, mit denen die beachtlichen Katalyseergebnisse für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO<sub>2</sub> erhalten wurden (siehe oben).<sup>[321]</sup> Wie die meisten Gegenionen wurde DNP mittels Oxidation der Cobalt(II)-Verbindungen durch Einleiten von Sauerstoff in Gegenwart von Dinitrophenol eingeführt. Diese Synthesestrategie war jedoch in den ersten Versuchen mit den eigenen Komplexen [Co<sup>II</sup>(babhq)] und [Co<sup>II</sup>(bpphen)] nicht erfolgreich. Da für die Darstellung der analogen Chromkomplexe zudem die Synthese von reinem Silberdinitrophenolat nötig gewesen wäre, wurde aufgrund einer möglichen Explosionsgefahr<sup>24</sup> von Dinitrophenol als Gegenion abgesehen.<sup>[323]</sup> Sowohl für Cobalt- als auch für Chrom-Salen wurde sehr häufig Acetat als Gegenion verwendet. Teilweise wurden mit Trifluoracetat etwas höhere Aktivitäten beobachtet.<sup>[324-326]</sup> Es war davon auszugehen, dass Trifluoracetat sowohl in die Cobalt- als

<sup>23</sup> Die Referenzkomplexe des Salens wurden ebenfalls hergestellt, um einen Vergleich der Aktivitäten unter identischen Katalysebedingungen zu gewährleisten.

<sup>24</sup> 2,4-Dinitrophenol ist ein Vorläufer der Pikrinsäure. Zum Stabilisieren wird es mit etwa 30% Wasser versetzt, da es in trockenem Zustand explosiv ist. Weiter besteht Explosionsgefahr unter anderem bei Kontakt mit Alkalimetallen, Ammoniak und Schwermetallsalzen.<sup>[323]</sup>

auch in die Chromkomplexe leicht eingeführt werden kann, weshalb  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  letztlich als Gegenion ausgewählt wurde.



**Abbildung 3.42:** Bekanntes  $[\text{Zn}(\text{babhq})]$ <sup>[33]</sup> und neue salenanaloge Zinkkomplexe mit tetradentaten Liganden.

Wie eingangs beschrieben wurden auch Zinkkomplexe in der Copolymerisation von Epoxiden und  $\text{CO}_2$  intensiv untersucht. Aktive Zinkkomplexe sind im Vergleich zu anderen Metallkomplexen besonders im Hinblick auf die geringe Toxizität wünschenswert. Daher wurde mit den oben beschriebenen Liganden auch Zink komplexiert, um die erhaltenen Zink(II)-Verbindungen in der Copolymerisation zu testen (Abbildung 3.42). Zusätzlich wurde mit  $[\text{Zn}(\text{nbhq})]$  ein Bis(8-hydroxychinolin)-Komplex mit einer Kohlenstoffbrücke hergestellt. Die alkylierten Brückenatome sollten für eine höhere Löslichkeit des Komplexes sorgen, könnten jedoch auch einen sterischen Einfluss auf ein eventuelles Kettenwachstum haben.

### Synthese der Cobaltkatalysatoren

Die Cobalt(III)-Katalysatoren wurden ausgehend von den jeweiligen Cobalt(II)-Komplexen synthetisiert. Wie oben beschrieben war der übliche Weg über die Oxidation der Cobalt(II)-Komplexe mit molekularem Sauerstoff nicht die Methode der Wahl. Als potentes Oxidationsmittel wurde stattdessen Bis(trifluoracetoxy)iodosobenzol eingesetzt (Abbildung 3.43). Der Vorteil dieses Reagenzes ist, dass mit der Oxidation des Cobaltzentrums zugleich das gewünschte Gegenion selektiv eingeführt wird. Bis(trifluoracetoxy)iodosobenzol wird bei der Reaktion zu Iodobenzol reduziert, welches sehr leicht vom Produktkomplex abgetrennt werden kann. Auf diese Weise wurden  $[\text{Co}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **77** und  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **71** erstmals synthetisiert. Zusätzlich wurde als Referenzverbindung für die Katalyse  $[\text{Co}(\text{salen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **55** hergestellt.

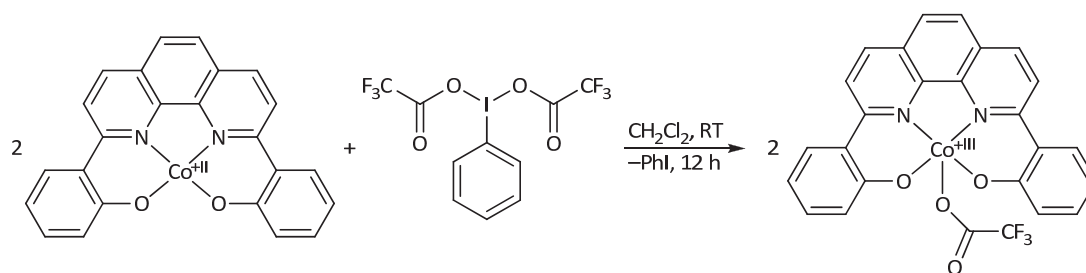


Abbildung 3.43: Schema zur Darstellung von  $[\text{Co}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ .

Abbildung 3.44 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ . Im Vergleich zum freien Liganden (siehe Abschnitt 4.1.2) ist das Signal für H2 um etwa 0.8 ppm, die Signale von H3, H9, H10 und H12 etwa 0.4 ppm tieffeldverschoben. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ ,  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  und  $[\text{Co}(\text{salen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  sind keine besonderen Auffälligkeiten zu beobachten. Für alle drei Komplexe gelang die Aufnahme und Zuordnung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, wobei in keinem der Fälle das Kohlenstoffatom der  $\text{CF}_3$ -Gruppe aufgelöst werden konnte, was auf die Kopplung des Kohlenstoffatoms und den drei Fluoratomen zurückzuführen ist.

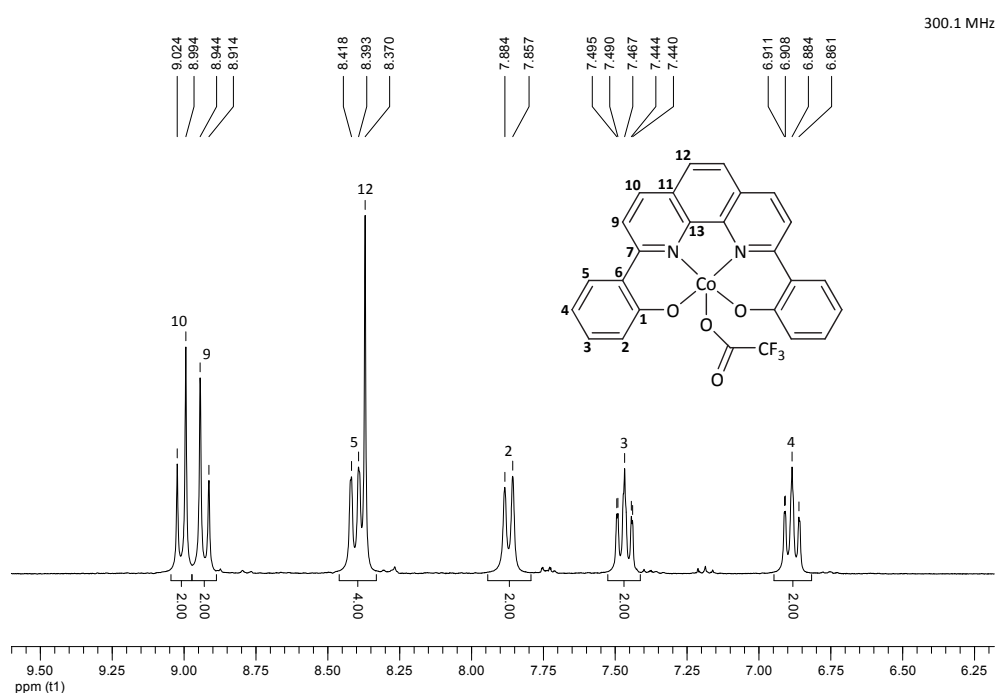
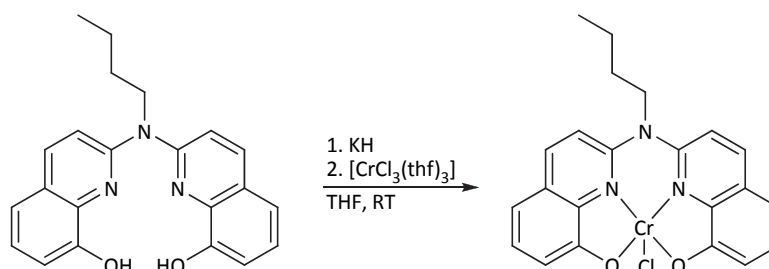


Abbildung 3.44:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

## Synthese der Chromkatalysatoren

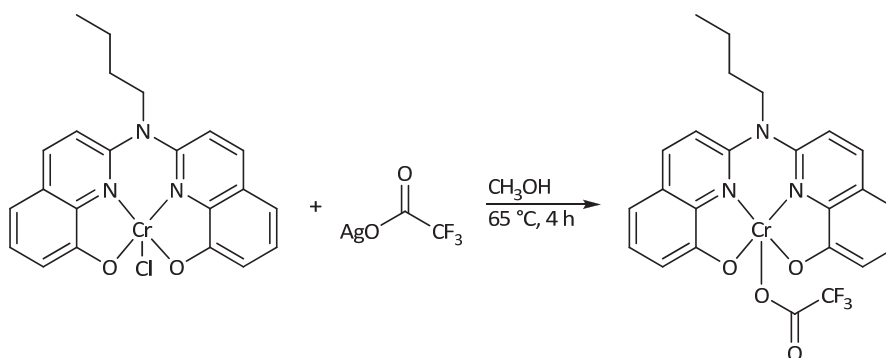
Die Synthese der Chromkatalysatoren  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **82**,  $[\text{Cr}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **83** und  $[\text{Cr}(\text{salen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **81** erfolgte jeweils über zwei Stufen. Im ersten Schritt wurde der entsprechende Ligand in Tetrahydrofuran mit Kaliumhydrid deprotoniert und im Anschluss mit einer Suspension von  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$  in Tetrahydrofuran versetzt

(Abbildung 3.45). Es bildete sich sofort der bräunliche Chlorokomplex, der nach Beendigung der Reaktion mit Wasser ausgefällt und abgetrennt wurde. Die Ausbeute betrug jeweils zwischen 67 und 88%.



**Abbildung 3.45:** Schema zur Darstellung von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}]$ .

In einer zweiten Stufe folgte der Ligandaustausch von Chlorid gegen Trifluoracetat. Hierfür wurde eine Suspension des Chlorokomplexes in Ethanol mit Silbertrifluoracetat versetzt und zum Sieden erhitzt (Abbildung 3.46). Als Lösungsmittel wurden unter anderem Acetonitril wie auch Tetrahydrofuran getestet, jedoch wurden in Ethanol die besten Ergebnisse erzielt. Die festen Bestandteile (Silberchlorid und ungelöster Komplex) wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und der Bodenkörper mehrmals mit heißem Ethanol extrahiert. Die Zielverbindungen konnten mit Ausbeuten zwischen 79 und 92% erhalten werden. Aufgrund des Paramagnetismus der  $d^3$ -Chromkomplexe wurden die Verbindungen mittels Elementaranalytik, Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie sowie Röntgenbeugung charakterisiert.

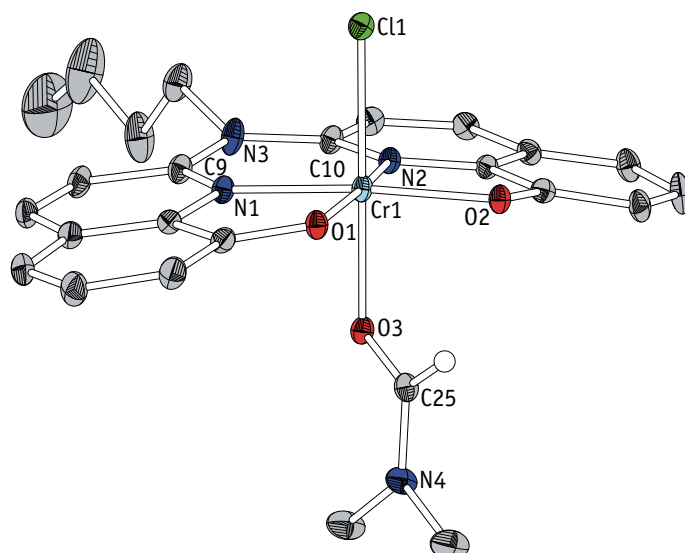


**Abbildung 3.46:** Schema zum Ligandaustausch von Chlorid gegen Trifluoracetat.

## Strukturbestimmungen

Für  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$  konnten Einkristalle in Form von rot-grünen Prismen durch langsames Abkühlen einer 100 °C heißen gesättigten Lösung von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}]$  in Dimethylformamid erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Chromatom ist oktaedrisch umgeben, wobei der Chelatligand Babhq die äquatorialen Koordinationsstellen besetzt (Abbildung 3.47). In den beiden axialen Positionen befinden sich der anionische Chloro-

ligand sowie ein DMF-Lösungsmittelmolekül. Die Bindungsabstände zwischen dem Chromatom und den Sauerstoff- sowie Stickstoffhaftatomen liegen alle im Bereich von 1.938(2) bis 2.035(2) Å. Der Chloroligand weist einen Abstand von 2.321(1) Å zum Chromatom auf.



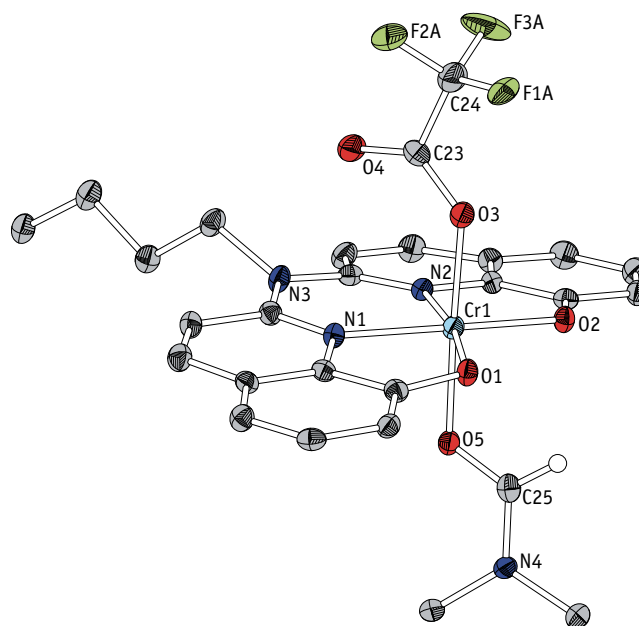
**Abbildung 3.47:** Kristallstruktur von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$ . Das Lösungsmittelmolekül wurden aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet

Auffällig ist der ungewöhnlich stumpfe Winkel von  $103.1(1)^\circ$ , der von O1–Cr1–O2 eingeschlossen wird. Die oben (Abschnitt 2) diskutierten Cobalt-Babhq-Strukturen weisen allesamt einen Winkel zwischen  $91.9(1)$  und  $92.8(1)^\circ$  auf. Als Begründung könnte der größere Ionenradius von Chrom(III) (62 pm) im Vergleich zu Cobalt(III) (55 pm, low spin) angeführt werden.<sup>[327]</sup> Jedoch liegen die ermittelten Winkel für die analogen Palladium(II)- (86 pm) und Platin(II)-Komplexe (80 pm) unter  $98^\circ$ .<sup>[328]</sup> Nur der Wert bei  $[\text{Zn}(\text{babhq})\text{CH}_3\text{OH}]$  (siehe Seite 204) ist mit  $101.4(1)^\circ$  nahe dem hier beobachteten Winkel. An der *N*-<sup>n</sup>Butylverbrückung liegt dagegen ein Winkel (C9–N3–C10:  $127.9(2)^\circ$ ) zwischen den Werten für die in dieser Arbeit diskutierten Cobalt-Komplexe ( $126.0(2)^\circ$  bis  $127.1(2)^\circ$ ) und den an anderer Stelle diskutierten Palladium(II)- ( $128.5(5)^\circ$ ) und Platin(II)-Komplexen ( $129.6(6)^\circ$ ).<sup>[328]</sup> Die gedachten Ebenen durch die Hydroxychinolineinheiten schneiden sich in einem Winkel von  $17.1(1)^\circ$ , wobei die Schnittachse nicht in der Mitte durch Cr1 und N3 verläuft. Das Chromatom steht  $0.099(1)$  Å über der Ebene, die durch N1, N2, O1 und O2 aufgespannt wird. Die Gerade durch Cl1, Cr1 und O3 weicht nur um  $0.39(4)^\circ$  von der Normalen der äquatorialen Ebene durch die Haftatome (N1, N2, O1 und O2) ab. Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

**Tabelle 3.9:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Cr1–N1	2.012(2)	O1–Cr1–O2	103.1(1)
Cr1–N2	2.011(2)	O1–Cr1–N1	84.7(1)
Cr1–O1	1.938(2)	O2–Cr1–N2	84.8(1)
Cr1–O2	1.940(2)	N1–Cr1–N2	86.8(1)
Cr1–O3	2.035(2)	O3–Cr1–Cl1	179.4(1)
Co1–Cl1	2.323(1)	C9–N3–C10	127.9(2)

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dimethylformamid-Lösung konnten ebenfalls Einkristalle von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3(\text{dmf})]$  in Form von orangefarbenen Prismen erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Chromatom ist analog zum oben diskutierten Komplex  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$  oktaedrisch umgeben, wobei der Chelatligand die äquatorialen und der anionische sowie der Neutralligand die axialen Koordinationsstellen besetzen (Abbildung 3.48).

**Abbildung 3.48:** Kristallstruktur von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3(\text{dmf})]$ . Die Fehlordnung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist nicht abgebildet.

Die Bindungslängen liegen im Bereich der oben diskutierten. Der Abstand der über O3 gebundenen Acetatgruppe zum Chromatom Cr1 beträgt 1.991(3) Å und ist damit etwa 0.3 Å kürzer als der Abstand zwischen Cr1 und Cl1 in der Struktur von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$ . Die gedachten Ebenen durch die Hydroxychinolineinheiten schneiden sich in einem Winkel von nur 10.7(1)°, weshalb das Chromatom nur 0.061(1) Å über der Ebene, die durch N1, N2, O1 und O2 aufgespannt wird, steht. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Bin-

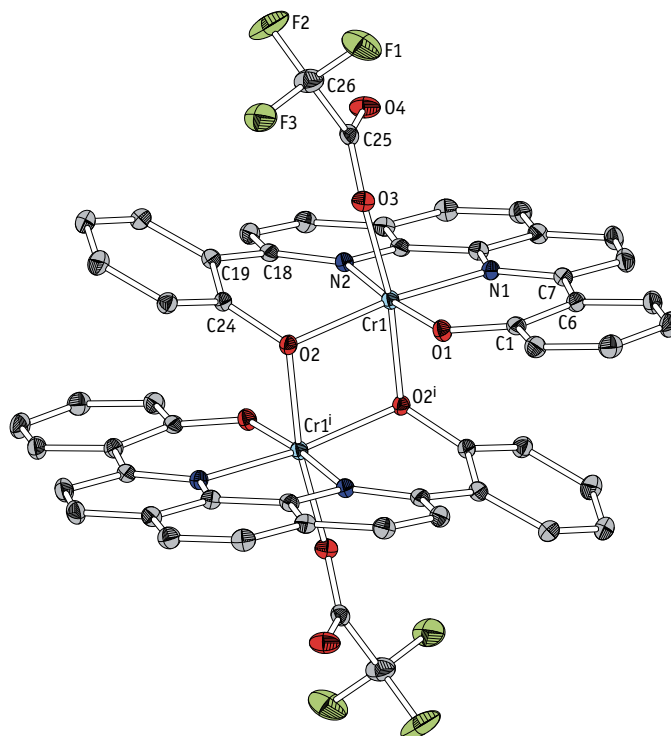


dungswinkel nur geringfügig von den ermittelten Werten des Chlorokomplexes. Auch hier wird mit  $102.7(1)^\circ$  ein relativ stumpfer Winkel für O1–Cr1–O2 gefunden. Weitere Bindungswinkel und –abstände sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

**Tabelle 3.10:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3(\text{dmf})]$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Cr1–N1	2.009(4)	O1–Cr1–O2	102.7(1)
Cr1–N2	2.008(4)	O1–Cr1–N1	85.2(1)
Cr1–O1	1.929(3)	O2–Cr1–N2	84.2(1)
Cr1–O2	1.946(3)	N1–Cr1–N2	87.0(2)
Cr1–O3	1.991(3)	O3–Cr1–O5	177.5(1)
Co1–O5	2.018(3)	C9–N3–C10	127.4(3)

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dimethylformamid-Lösung von  $[\text{Cr}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  konnten Einkristalle in Form von roten Prismen erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$  mit vier Formeleinheiten  $([\text{Cr}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3] \cdot 2 \text{ DMF})$  je Elementarzelle, wobei das Komplexmolekül über eine inversionssymmetrische Dimerisierung vervollständigt wird. Die Dimerisierung wird dadurch ermöglicht, dass eine Phenoleinheit um die C–C-Bindung zum Phenanthrolin-gerüst aus der äquatorialen Ebene herausgedreht wird. Der Torsionswinkel N2–C18–C19–C24 beträgt  $25.5(4)^\circ$  während dieser für N1–C7–C6–C1 nur  $4.6(4)^\circ$  misst.



**Abbildung 3.49:** Kristallstruktur von  $[\text{Cr}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3(\text{dmf})]_2 \cdot 4 \text{ DMF}$ . Die vier Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

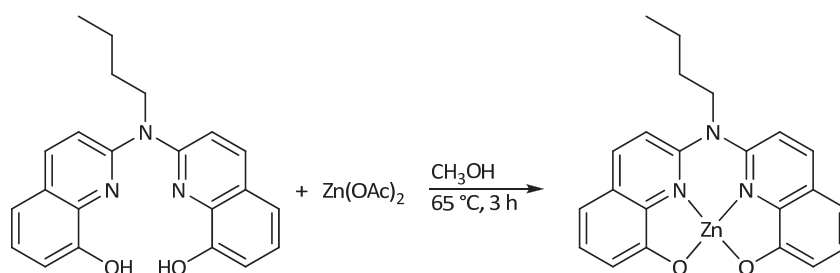
Weil O2 deshalb deutlich unterhalb der äquatorialen Haftatomebene steht, wird das oktaedrische Koordinationspolyeder deutlich verzerrt. O2 weist einen Abstand von 1.974(2) Å zu Cr1 und 2.025(2) Å zu Cr1<sup>i</sup> auf. Die Atomkette O2–Cr1–O2<sup>i</sup> schließt einen Winkel von 79.2(1)° und Cr1–O2–Cr1<sup>i</sup> 100.8(1)° ein. Aufgrund der Dimerisierung besetzt im Gegensatz zu den beiden bisherigen Strukturen kein Dimethylformamid-Ligand die sechste Koordinationsstelle am Chromatom. Weitere ausgewählte Winkel und Bindungsabstände sind in Tabelle 3.11 zu finden.

**Tabelle 3.11:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Cr(bpphen)OC(O)CF<sub>3</sub>(dmf)]<sub>2</sub>·4 DMF.

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Cr1–N1	2.016(2)	O1–Cr1–O2	98.7(1)
Cr1–N2	2.021(2)	O1–Cr1–N1	91.2(1)
Cr1–O1	1.884(2)	O2–Cr1–N2	86.9(1)
Cr1–O2	1.974(2)	N1–Cr1–N2	83.4(1)
Cr1–O3	1.979(2)	O2–Cr1–O2 <sup>i</sup>	79.2(1)
Co1–O2 <sup>i</sup>	2.025(2)	O3–Cr1–O2 <sup>i</sup>	171.2(1)

## Synthese der Zinkkatalysatoren

Die vier Zink-Komplexe [Zn(salen)] **86**, [Zb(bpphen)] **87**, [Zn(babhq)] **88** und [Zn(nbhq)] **89** wurden durch die Umsetzung des jeweiligen Liganden mit Zinkacetat in siedendem Methanol erhalten (Abbildung 3.50). Das Acetat-Ion diente in diesen Fällen als Base. In allen vier Fällen wurden hellgelbe Verbindungen mit einer Ausbeute von 73 bis 95% erhalten.



**Abbildung 3.50:** Schema der Komplexierung von Zink(II) mit H<sub>2</sub>(babhq).

Charakterisiert wurden die Zink-Katalysatoren mittels hochauflöster Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik. Abbildung 3.51 zeigt das erhaltene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Zn(babhq)] **88** mit der Zuordnung der einzelnen Signale. Neben dem Komplex wird nur eine sehr kleine Menge Wasser gefunden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass der erhaltene Zinkkomplex entweder vierfach koordiniert oder als Dimer vorliegt. Dies wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gestützt. Abwei-

chend von diesem Befund wird in der erhaltenen Kristallstruktur ein fünfter Ligand, Methanol in axialer Position, gefunden (siehe Abbildung 3.52).

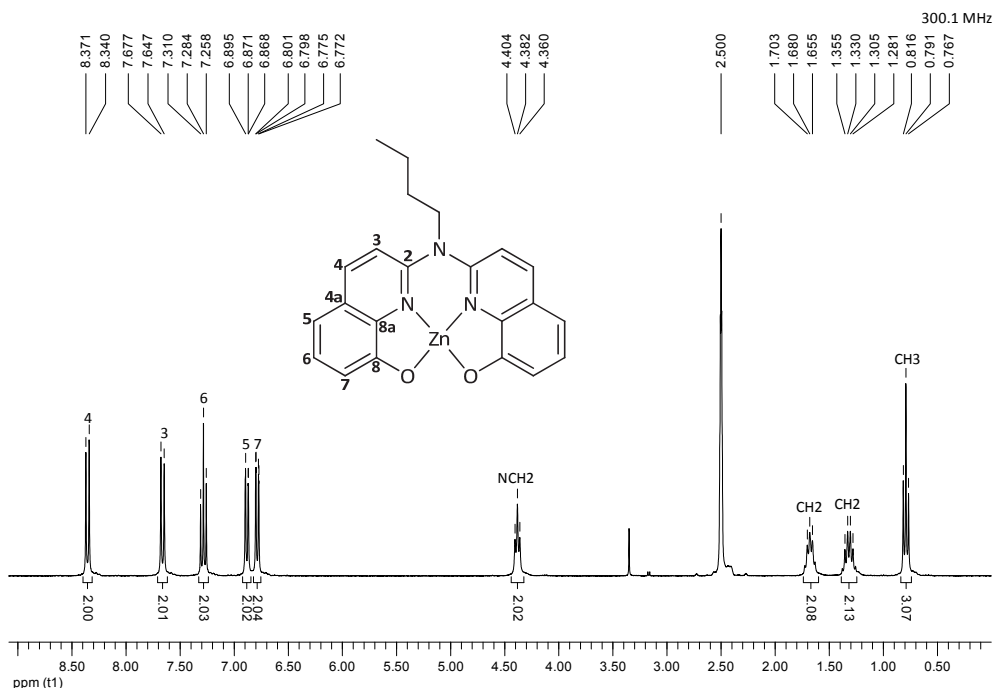
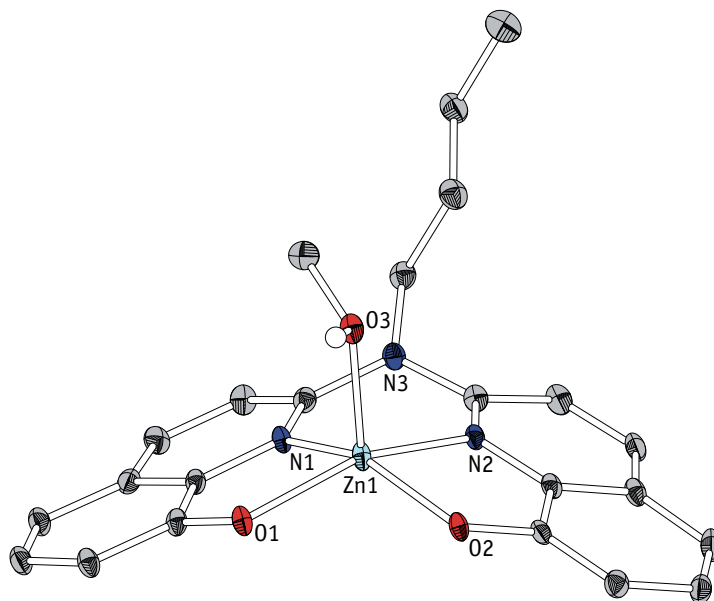


Abbildung 3.51:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Zn}(\text{babhq})]$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

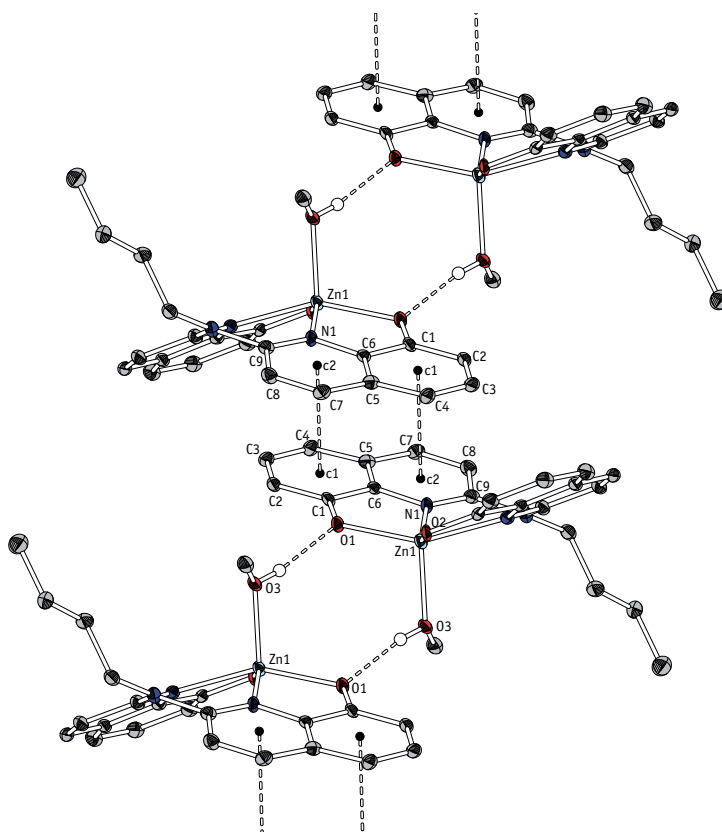
## Strukturbestimmung

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Methanol-Lösung von  $[\text{Zn}(\text{babhq})]$  konnten Einkristalle in Form von hellgelben Plättchen erhalten werden.  $[\text{Zn}(\text{babhq})\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle (Abbildung 3.52). Zink ist verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, mit einem Methanolliganden in der apikalen Position und dem Liganden Babhq in den basalen Positionen. Eine Analyse bekannter Strukturen von Zinkkomplexen mit Salenliganden zeigt, dass eine Vielzahl der Zinkkomplexe fünffach koordiniert vorliegt, wobei meist Pyridin oder Wasser als apikaler, fünfter Ligand zu finden ist.<sup>25</sup> Aufgrund eines schwachen *doming*-Effekts befindet sich das Zinkatom  $0.48(1)$  Å oberhalb der Haftatomebene aus N1, N2, O1 und O2. Eine weitere Folge der vorliegenden Koordination ist das Falten des Chelatliganden entlang der Zn1–N3-Achse. Die gedachten Ebenen durch die beiden Hydroxychinolineinheiten schneiden sich in einem Winkel von  $41.6(1)^\circ$ . Als übergeordnete Struktur wird eine Dimerisierung über H-Brücken zwischen O1 und dem axialen Lösungsmittelliganden eines weiteren Komplexmoleküls gefunden. Der Abstand O1–O3<sup>i</sup> beträgt  $2.528(4)$  Å.

<sup>25</sup> Strukturen in der *Cambridge Structural Database* des *Cambridge Crystallographic Data Centre*.



**Abbildung 3.52:** Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{babhq})\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Die zwei Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet.



**Abbildung 3.53:** Kristallstruktur von  $[\text{Zn}(\text{babhq})\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Dimerbildung und  $\pi$ -stacking.

Über  $\pi$ -stacking werden Stränge aus den Dimereinheiten gebildet (Abbildung 3.53), wobei der Abstand der Aromatencentroide c1–c2 3.695(1) Å beträgt. Die beiden Hydroxychinolineinheiten sind dabei absolut coplanar und haben einen Abstand von 3.441(1) Å.

Die Aromatencentroide sind um 1.345(1) Å zueinander versetzt. Aufgrund des  $\pi$ -stackings wird die zweite axiale Koordinationsstelle des Zinkatoms abgeschirmt. Der Abstand zwischen dem Zinkatom und C4 der Nachbar-Hydroxychinolineinheit beträgt 3.531(4) Å. Zusätzlich zum Zinkkomplex  $[\text{Zn}(\text{babhq})\text{CH}_3\text{OH}]$  befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Lösungsmittelmoleküle Methanol. Diese wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 3.12 entnommen werden.

**Tabelle 3.12:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Zn}(\text{babhq})\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Zn1–N1	2.103(3)	O1–Zn1–O2	101.4(1)
Zn1–N2	2.112(3)	O1–Zn1–N1	81.0(1)
Zn1–O1	2.027(3)	O2–Zn1–N2	82.2(1)
Zn1–O2	2.003(2)	N1–Zn1–N2	82.7(1)
Zn1–O3	2.043(3)	O1–Zn1–O3	102.7(1)

### 3.3.2. Katalyscreenscreening

Das Katalyscreenscreening wurde von Dr. ELMAS unter Leitung von Dr. MÜLLER am CAT Catalytic Center am ITMC der RWTH Aachen durchgeführt und ausgewertet. Untersucht wurde die Herstellung von linearen und zyklischen Carbonaten aus Epoxiden und Kohlendioxid unter Verwendung der oben genannten Chrom-, Cobalt- und Zinkkomplexe als Katalysatoren. Dabei dienen Propylenoxid (PO) und Cyclohexenoxid (CHO) als Substrate (Abbildung 3.54) sowie Kohlendioxid als  $\text{C}_1$ -Baustein.



**Abbildung 3.54:** Im Katalyscreenscreening eingesetzte Epoxide Propylenoxid (links) und Cyclohexenoxid (rechts).

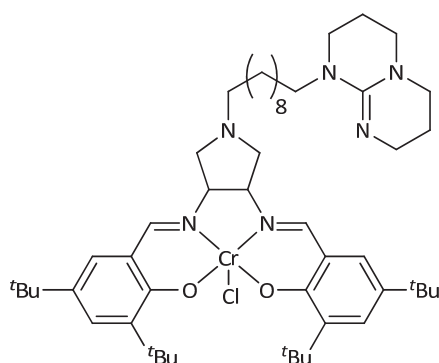
Tabelle 3.13 zeigt die Ergebnisse der Umsetzungen von Propylenoxid mit Kohlendioxid. Unter den gewählten Bedingungen ist es nicht gelungen, Polycarbonate zu synthetisieren. Bei allen Versuchen wurde ausschließlich zyklisches Propylencarbonat (cPC) als Reaktionsprodukt erhalten. Aufgrund der vielfältigen Variationen von Katalysatorkonzentration, Temperatur, Reaktionszeit, Cokatalysator und Zugabe von Alkoholen als Starter sind die verschiedenen Experimente nur schwer vergleichbar, weshalb diese im Folgenden nur qualitativ beschrieben werden.

**Tabelle 3.13:** Ergebnisse der katalytischen Herstellung von zyklischem Propylencarbonat.

#	Katalysator	Cokatalysator	Verhältnisse PO/Kat/Cokat.	Temp. in °C	Zeit in h	Ausbeute cPC
1	[Cr(babhq)OC(O)CF <sub>3</sub> ]	PPNCl	8143/1/2.4	100	3.5	87
2	[Cr(babhq)OC(O)CF <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>	TBAB	4304/1/3.3	60	4.0	62
3	[Cr(babhq)OC(O)CF <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>	TBAC	4304/1/4.1	100	5.0	>99
4	[Co(babhq)OC(O)CF <sub>3</sub> ]	TBAB	4435/1/1.7	60	2.5	38
5	[Co(bpphen)OC(O)CF <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>	PPNCl	4950/1/2.0	60	2.5	5
6	[Zn(nbhq)]	TBAB	6400/1/11.9	60	12.0	76

**CO<sub>2</sub>:** 20 bar; **PPNCl:** Bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumchlorid; **TBAB:** Tetrabutylammoniumbromid; **TBAC:** Tetrabutylammoniumchlorid; **cPC:** zyklisches Propylencarbonat; **a:** Zugabe von 1,8-Octandiol als Starter; **b:** Zugabe von 1-Octanol als Starter.

Die Einträge 1 bis 3 (Tabelle 3.13) zeigen die sehr guten Katalyseergebnisse für [Cr(babhq)OC(O)CF<sub>3</sub>] **85** als Katalysator. Bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C wurden je nach verwendetem Cokatalysator bereits nach wenigen Stunden sehr gute Ausbeuten erhalten. Mit TBAC und Zusatz von 1,8-Octandiol als Starter konnte nach 5 h bei 100 °C vollständiger Umsatz zu Propylencarbonat festgestellt werden (Eintrag 3). Dies entspricht einer TON von ~4300 und einer TOF von ~860 h<sup>-1</sup>. Während mit TBAB und niedrigeren Temperaturen eine geringere Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 2) lieferte derselbe Katalysator mit PPNCl ohne zusätzlichen Starter bessere Werte. So wurden trotz eines größeren katalytischen Verhältnisses (PO/Kat = 8143/1) bereits nach 3.5 h 87% Ausbeute erhalten. Auf Basis dieses Resultats ergibt sich ein beachtlicher TON-Wert von ~7080 sowie TOF-Wert von ~2020 h<sup>-1</sup>. Mit einem TOF von 1936 h<sup>-1</sup> wurden in der Literatur ähnlich gute Werte für die cPC-Darstellung mit einem Chromkomplex nur für einen synthetisch aufwändigeren, bifunktionalen Chrom-Salenkomplex (ABBB) gefunden.<sup>[329]</sup>

**Abbildung 3.55:** Von ZHANG *et al.*<sup>[329]</sup> hergestellter bifunktionaler Chromkomplex für die Epoxid-CO<sub>2</sub>-Dimerisierung.

Mit Cobalt(III) als Zentralatom wurde bei 60 °C und TBAB als Cokatalysator eine etwa gleichwertige Aktivität zum Chrom(III)-Komplex [Cr(babhq)OC(O)CF<sub>3</sub>] festgestellt (vgl. Einträge 2 und 4). Für beide Experimente konnte eine TOF von etwa 670 h<sup>-1</sup> ermittelt werden. Dies sind im Vergleich zu einem von PADDOCK *et al.* eingesetzten [Co<sup>III</sup>(salen)Cl]-

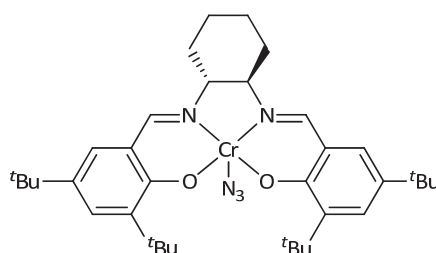
Komplex ( $1200 \text{ h}^{-1}$ ) schlechtere Resultate, allerdings sind die Werte schwer vergleichbar, da die Autoren in Dichlormethan arbeiteten und eine höhere Katalysatorkonzentration einsetzten.<sup>[330]</sup> Mit  $[\text{Co}(\text{bphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **77** wurde bei Verwendung von PPNCI sogar nur eine Ausbeute von 5% erhalten (Eintrag 5). Mit dem ebenfalls neuen Komplex  $[\text{Zn}(\text{nbhq})]$  **89** wurde ein hoher Umsatz erreicht, jedoch war hierfür mit 12 h eine deutlich längere Reaktionszeit nötig (Eintrag 6). Deshalb errechnet sich für den Zinkkomplex ein geringerer TOF-Wert von  $405 \text{ h}^{-1}$ .

**Tabelle 3.14:** Ergebnisse zur komplexkatalysierten Umsetzung von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid.

# Katalysator	Cokatalysator	Verhältnisse CHO/Kat/Cokat.	Zeit in h	Umsatz in %	Ausbeute cCHC	Ausbeute pCHC
1 $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$	PPNCI	4885/1/2.3	3	76.0	0.8	75.2
2 $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]^{\text{a}}$	TBAC	3542/1/3.9	6	89.1	20.1	69.0
3 $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]^{\text{a,b}}$	TBAC	4360/1/3.9	3	>99	33.0	67.0
4 $[\text{Zn}(\text{nbhq})]$	PPNCI/TBAB	6400/1/11.9	12	63.0	63.0	0.0

**Temperatur:**  $100^\circ\text{C}$ ; **CO<sub>2</sub>:** 20 bar; **PPNCI:** Bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumchlorid; **TBAB:** Tetrabutylammoniumbromid; **TBAC:** Tetrabutylammoniumchlorid; **cCHC:** zyklisches Cyclohexencarbonat; **pCHC:** Polycyclohexencarbonat; **[a]** Zugabe von 1,8-Octandiol als Starter; **[b]**  $125^\circ\text{C}$ .

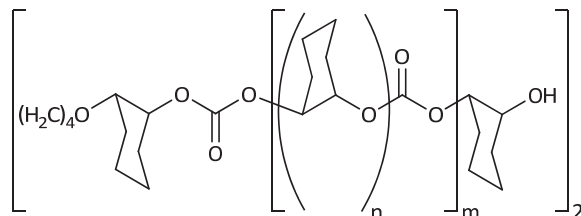
Während mit Propylenoxid nur das zyklische Carbonat als Produkt erhalten wurde, gelang mit Cyclohexenoxid (CHO) die Synthese des zyklischen Carbonats (cCHC) wie auch des entsprechenden Polycarbonats (pCHC). Konkret wurde mit  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **85** als Katalysator und PPNCI als Cokatalysator nach drei Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  ein Umsatz von 76% ermittelt (Tabelle 3.14, Eintrag 1). Mit 75.2% Ausbeute wurde annähernd ausschließlich Polycarbonat gebildet. Dies entspricht einer TON von etwa 3670 und einer TOF von etwa  $1220 \text{ h}^{-1}$ . Im Vergleich dazu erzielten DARENSBOURG *et al.* mit einem Chrom-Salenderivat (Abbildung 3.56) unter optimierten Bedingungen mit  $1153 \text{ h}^{-1}$  den bisher besten TOF-Wert für die Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> mit einem Chrom-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Chelatkomplex.<sup>[331]</sup>



**Abbildung 3.56:** Von DARENSBOURG *et al.*<sup>[331]</sup> in der Copolymerisation von CHO und CO<sub>2</sub> erfolgreich eingesetzter Komplex.

Eine Analyse des Polycarbonats mittels Gel-Permeations-Chromatographie zeigte ein Molekulargewicht von  $M_n = 3831 \text{ g/mol}$  bei einer Polydispersität von 1.20. Mit TBAC als Cokatalysator und Zusatz von 1,8-Octandiol als Starter wurden nach sechs Stunden neben 69.0% Polymer auch 20.1% zyklisches Carbonat erhalten (Eintrag 2). Im Gegensatz zum

obigen Polycarbonat handelte es sich hierbei um ein Polyethercarbonat mit meinen Verhältnis für Ether-/Carbonatverknüpfung von  $n/m = 3.75$  (vgl. Abbildung 3.57). Die Etherverknüpfungen sind auf eine Homoblockpolymerisation von Cyclohexenoxid zurückzuführen.



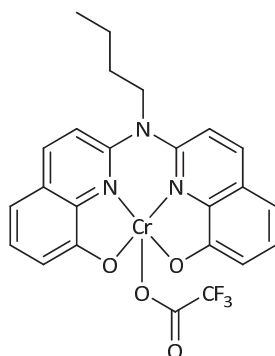
**Abbildung 3.57:** Polyethercarbonat aus der Copolymerisation von Cyclohexenoxid und Kohlendioxid.

Eintrag 3 in Tabelle 3.14 zeigt, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 125 °C zu wesentlich mehr Umsatz führt. Während das Verhältnis  $n/m$  mit einem Wert von 3.67 fast unverändert bleibt, wirkt sich die höhere Temperatur negativ auf die Selektivität bezüglich des Polymers aus. Bei höherer Temperatur wird mit 33% Ausbeute deutlich mehr zyklisches Carbonat erhalten. Dies ist damit zu erklären, dass für die Bildung des zyklischen Produkts eine höhere Aktivierungsbarriere überschritten werden muss, was mit der Ringspannung erklärt werden kann (siehe oben). Mit zunehmender Reaktionstemperatur wird ein Überschreiten der Barriere wahrscheinlicher, was zu einer größeren Selektivität bezüglich des zyklischen Produkts führt. Das zyklische Produkt ist zudem gegenüber dem Polymer entropisch begünstigt – bei höheren Temperaturen fällt das Entropieglied  $-T\Delta S$  der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung stärker ins Gewicht. Im Vergleich zum getesteten Chromkomplex wurde mit dem Zinkkomplex  $[Zn(nbhq)]$  **89** auch mit Cyclohexenoxid nur zyklisches Carbonat als Produkt erhalten. Nach einer relativ langen Reaktionsdauer von zwölf Stunden konnte eine Ausbeute von 63% festgestellt werden. Dies entspricht einer verhältnismäßig niedrigen TOF von etwa  $335 \text{ h}^{-1}$ .

### 3.3.3. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projekts ist es gelungen, mehrere teils neue Chrom(III)-, Cobalt(III)- sowie Zink(II)-Katalysatoren für die Umsetzung von Epoxiden mit Kohlendioxid zu synthetisieren. Einige Verbindungen konnten zudem strukturell charakterisiert werden. Im Rahmen des Katalysescreenings wurde nur ein Teil der synthetisierten Verbindungen stichprobenartig untersucht, weshalb noch nicht das gesamte Potential der Katalysatoren ausgeschöpft ist. Mit weiteren Optimierungen bezüglich der Katalysatordingungen sollten noch deutliche Aktivitätssteigerungen möglich sein. Zudem sollte auch eine Variation des Gegenions weitere Verbesserungen nach sich ziehen.



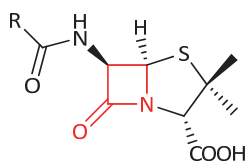


**Abbildung 3.58:** Der vielseitigste Katalysator  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ .

Besonders  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  **85** (Abbildung 3.58) zeigte je nach Wahl der Katalysebedingungen sehr hohe Aktivitäten. Während mit Propylenoxid lediglich zyklisches Produkt erhalten wurde, konnte Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid erfolgreich copolymerisiert werden. Dabei zeigte sich, dass durch Variation des Cokatalysators bzw. Zugabe eines Starters die Art des Polymers eingestellt werden kann. So gelang die Synthese von Polycarbonat mit strikt alternierendem Einbau von CHO und  $\text{CO}_2$  mit PPNCl als Cokatalysator, während bei Verwendung von TBAC als Cokatalysator und Zusatz von 1,8-Octandiol als Starter die Herstellung eines Polyethercarbonats mit einem Überschuss an Etherverknüpfungen möglich war. Trotz der guten Ergebnisse darf nicht vernachlässigt werden, dass das mit vermutlich toxischen Chromverbindungen hergestellte Polycarbonat nicht für alle Anwendungen geeignet sein dürfte. Letztlich verbleibt ein Teil des Katalysators im Polymer und ist damit auch im Endprodukt präsent. Aus diesem Grund sind andere Übergangsmetalle zu bevorzugen. Jedoch ist es im Rahmen dieses Forschungsprojektes mit den entsprechenden Cobalt(III)- und Zink(II)-Verbindungen nicht gelungen, Polycarbonate zu synthetisieren. Die eingesetzten Komplexe waren jedoch nicht gänzlich inaktiv, sondern katalysierten die Bildung von zyklischen Produkten.

### 3.4. $\beta$ -Lactam-Synthese über Cobaltkomplexe

ALEXANDER FLEMING publizierte 1929 die Entdeckung von Penicillin, nachdem er bei seinen Untersuchungen zufällig bemerkte, dass das Wachstum von *Staphylokokken*-Kulturen in der Nähe des Pilzes *Penicillium notatum* gehemmt war.<sup>[332-334]</sup> Sechs Jahre später wurden in den Arbeitskreisen um FLOREY und CHAIN die Untersuchungen zu Penicillin fortgeführt, woraufhin 1940 die erste wissenschaftliche Veröffentlichung über die antibiotischen Eigenschaften von Penicillin sowie die Ergebnisse aus ersten Tierversuchen folgte.<sup>[332]</sup> 1945 wurde FLEMING, FLOREY und CHAIN für die Entdeckung und Erforschung von Penicillin der Nobelpreis für Medizin verliehen. Seither ist eine Vielzahl verschiedener Penicilline synthetisiert und auf ihre antibiotische Wirkung untersucht worden. Abbildung 3.59 zeigt die Grundstruktur aller Penicilline, wobei das von FLEMING entdeckte Penicillin F als Rest R eine Pent-2-enyl-Gruppe aufweist. Die meisten der unterschiedlichen Wirkstoffe werden über Fermentationsprozesse systematisch produziert. Zu unterscheiden sind dabei natürliche Penicilline, wie Penicillin F, und biosynthetische Penicilline, für welche spezifische Vorläufer (für die Seitenketten) zugefüttert werden müssen.<sup>[332]</sup> Nur die so genannten halbsynthetischen Penicilline werden ausgehend von natürlichen oder biosynthetischen Penicillinen über synthetische Wege dargestellt.



**Abbildung 3.59:** Grundstruktur der Penicilline mit Rot markiertem  $\beta$ -Lactam-Ring.

Die antibiotische Wirkung liegt im gespannten  $\beta$ -Lactam-Ring (Abbildung 3.59, rot) begründet. Das für die Biosynthese der Zellwände von Bakterien wichtige Enzym Transpeptidase wird unter Ringöffnung der N–CO-Bindung des Penicillins acyliert und auf diesem Weg gehemmt.<sup>[333]</sup> Über Substitution der anellierten Ringe kann die Reaktivität und Selektivität der Antibiotika maßgeblich gesteuert werden.<sup>[335]</sup> Neben den Penicillinen gibt es eine Vielzahl weiterer Antibiotika, welche im Grundgerüst den viergliedrigen  $\beta$ -Lactam-Ring enthalten. Wichtige Beispiele aus der Klasse der  $\beta$ -Lactam-Antibiotika sind in Abbildung 3.60 gezeigt. Aus heutiger Sicht stellen die  $\beta$ -Lactam-Antibiotika auch mehrere Jahrzehnte nach der Entdeckung durch FLEMING eine der wichtigsten Wirkstoffklasse gegen Infektionskrankheiten dar.

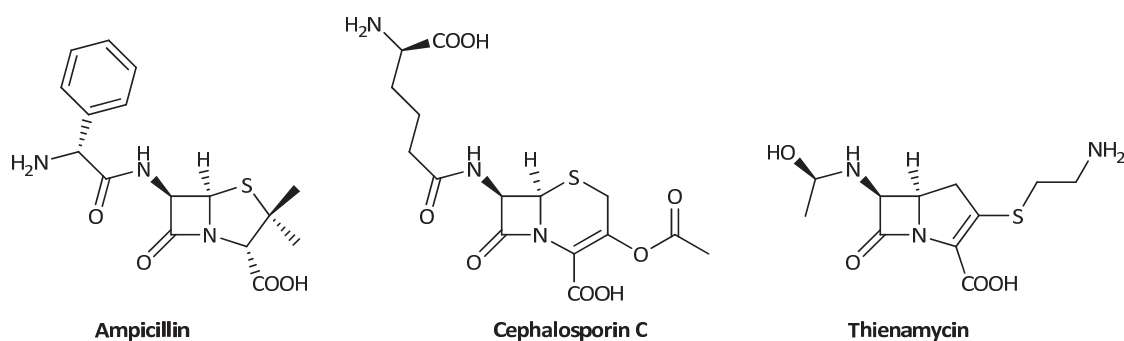


Abbildung 3.60: Wichtige Beispiele für  $\beta$ -Lactam-Antibiotika.

Es wird geschätzt, dass aufgrund der Entdeckung und Entwicklung von Antibiotika und Impfstoffen sowie einer gesteigerten Hygiene die Mortalität durch Infektionskrankheiten in Deutschland von 20% (1929) auf 0.7% (1980) zurückgegangen ist.<sup>[336]</sup>  $\beta$ -Lactam-Antibiotika machen etwa 65% der weltweit hergestellten Antibiotika aus,<sup>[337]</sup> was einem Marktwert von rund 15 Milliarden US-Dollar entspricht.<sup>[337]</sup> 1995 wurden weltweit etwa 33000 t Penicilline und 4300 t Cephalosporin C produziert.<sup>[337]</sup> Alleine in Deutschland wurden im Jahr 2007 152 Millionen definierte Tagesdosen an  $\beta$ -Lactam-Antibiotika verordnet.<sup>[336]</sup> Hinzu kommt der Verbrauch von Antibiotika in der Veterinärmedizin. Aufgrund dieser großen Mengen an eingesetzten Medikamenten kommt es zunehmend auch zu multiresistenten Bakterienstämmen. Daher dürfte es heute zu den größten Herausforderungen der pharmazeutischen Forschung zählen, neue Antibiotika zu entwerfen, um weiterhin wirksame Medikamente gegen diese stetig steigende Zahl an resistenten Bakterienstämmen vorrätig zu haben.

### Cobaltkomplex-vermittelte radikalische Zyklisierung

PATTENDEN *et al.* untersuchten Ende der 80er Jahre radikalische Zyklisierungs- und MICHAEL-Additions-Reaktionen unter Verwendung von  $[\text{Co}(\text{dmg})_2]$  und  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  als stöchiometrisch einzusetzende Mediatoren.<sup>[338-340]</sup> Die Autoren bauten unter anderem  $\gamma$ -Butyrolactone gemäß Abbildung 3.61 auf, wobei das nukleophile Cobalt-Anion auf elektrochemischen Weg *in situ* erzeugt wurde. Unmittelbar nach radikalischem Ringschluss trat eine  $\beta$ -H-Eliminierung ein, sodass als Reaktionsprodukt eine ungesättigte Verbindung erhalten wurde. Über eine anschließende Oxidation konnte das  $\gamma$ -Butyrolacton erhalten werden.

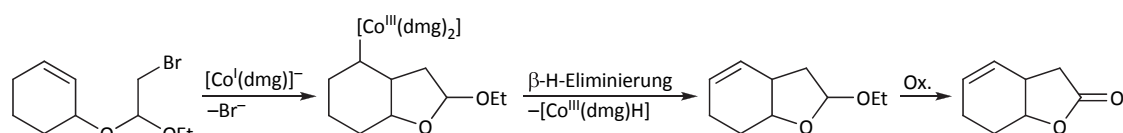


Abbildung 3.61: Cobaltkomplexxatalysierte radikalische Ringschlussreaktion mit anschließender Oxidation (dmg = Dimethylglyoximat).

In den darauffolgenden Jahren publizierten PATTENDEN *et al.* einen neuartigen Zugang zu  $\beta$ -Lactamen über Cobaltkomplex-vermittelte Zyklisierungsreaktionen unterschiedlicher Allylamine.<sup>[232, 234-237]</sup> Für die Darstellung waren mehrere Schritte notwendig: Das jeweilige Allylamin wurde zunächst mit Triphosgen in das Carbamoylchlorid überführt. Anschließend folgte eine Umsetzung mit dem nukleophilen  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salophen})]^-$ -Anion zum Carbamoylkomplex (Abbildung 3.62). Dieser wurde abgetrennt und musste vor einer weiteren Umsetzung säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Je nach verwendetem Carbamoylchlorid wurden für die Darstellung der Carbamoylkomplexe Ausbeuten zwischen 30 und 50% erhalten.

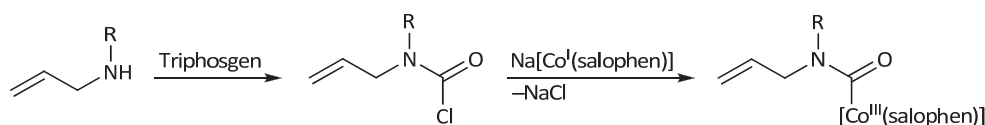


Abbildung 3.62: Darstellung des Carbamoylkomplexes ausgehend von Allylaminen.

In separaten Reaktionsansätzen wurde die Cobalt-Kohlenstoff-Bindung der isolierten Carbamoylverbindungen, unter photolytischen oder thermischen Bedingungen, homolytisch gespalten (Abbildung 3.63). Dabei wurden das stabile  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$  sowie ein C-Amidradikal gebildet.



Abbildung 3.63: Homolyse der Cobalt-Kohlenstoffbindung eines Carbamoylkomplexes.

Wenn das Radikal nicht wieder sofort mit dem Cobalt-Komplex rekombiniert, kann es in einem Schritt über einen intramolekularen Angriff zum  $\beta$ -Lactamradikal zyklisieren (Abbildung 3.64). Da die Reaktion in der Nähe des Cobalt-Zentrums des  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$ -Komplexes abläuft und die Autoren zudem unter aprotischen Bedingungen gearbeitet haben, wurde eine anschließende Rekombination mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$  beobachtet. Es folgt eine  $\beta$ -H-Eliminierung zu einem ungesättigten  $\beta$ -Lactam und einer instabilen Hydridverbindung. Je nach verwendetem Amin sind auf diese Weise unterschiedlich substituierte  $\beta$ -Lactame zugänglich.<sup>[232, 234-237]</sup>

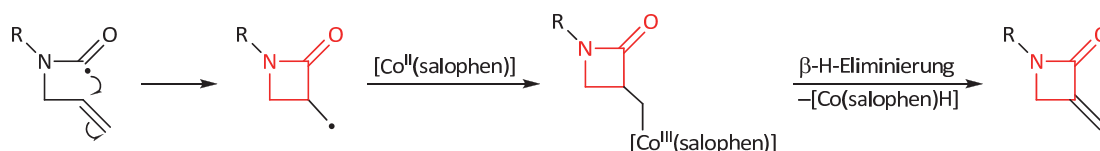
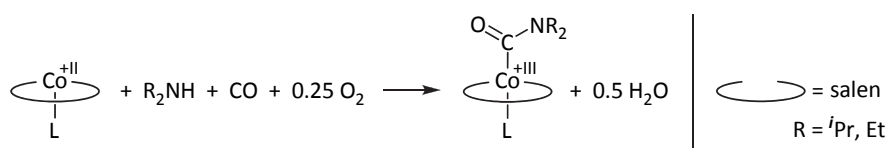


Abbildung 3.64: Radikalische Zyklisierung zum  $\beta$ -Lactamradikal, Rekombination sowie  $\beta$ -H-Eliminierung.

### 3.4.1. Eigene Ergebnisse

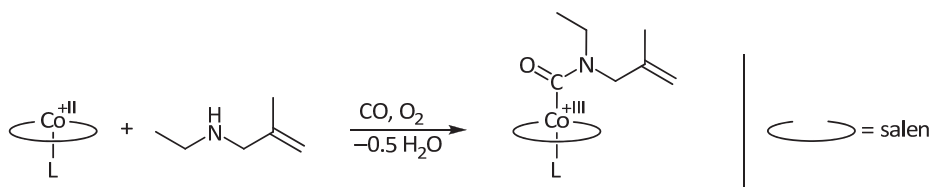
Die von PATTENDEN *et al.* untersuchten radikalischen Reaktionen mit [Co(salophen)] lieferten unter anderem einen interessanten Zugangsweg zu  $\beta$ -Lactamen. Dabei sind Nachteile vor allem in der Darstellung des Carbamoylchlorids mit Triphosgen, der anschließenden Umsetzung mit dem anionischen Cobalt-Komplex sowie der nötigen säulenchromatographischen Aufreinigung zu sehen. In den eigenen Untersuchungen zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol (Abschnitt 2) konnte gezeigt werden, dass Carbamoylkomplexe diverser Cobalt-Chelat-Komplexe, ausgehend von primären aromatischen Aminen im Autoklaven, einfach und atomökonomisch mit teils sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden können. Deshalb wurde in eigenen Untersuchungen geprüft, ob auch die Darstellung von Carbamoylkomplexen auf dem Weg der oxidativen Carbonylierung auch ausgehend von sekundären aliphatischen Aminen gelingt. Sollte dies möglich sein, könnte darauf aufbauend eine Methode zur katalytischen Darstellung von  $\beta$ -Lactamen direkt aus den Aminen entwickelt werden, sofern die von PATTENDEN *et al.* untersuchte Zyklisierung zu  $\beta$ -Lactamen auch unter den Bedingungen einer oxidativen Carbonylierung selektiv als Eintopfreaktion ablaufe.

#### Synthese aliphatischer Carbamoylkomplexe



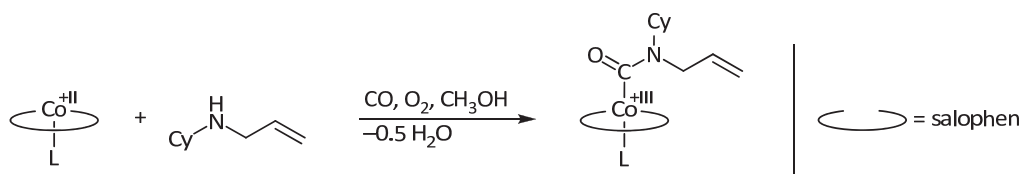
**Abbildung 3.65:** Allgemeine Darstellung einer Carbamoylverbindung über eine oxidative Carbonylierung eines Amins.

In ersten Autoklavenreaktion mit [Co<sup>II</sup>(salen)] in Diisopropylamin wurde versucht, Carbamoylkomplexe des sekundären aliphatischen Amins zu synthetisieren (Abbildung 3.65). Nach zwei Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C konnte kein Carbamoylkomplex erhalten werden. In Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel konnte bei der Umsetzung mit Diisopropylamin eine diamagnetische Verbindung isoliert werden, allerdings gelang keine Substanzzuordnung. Es handelte sie weder um die Carbamoylverbindung noch um den bekannten Methoxycarbonylkomplex [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>]. Die Versuche wurden mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Diethylamin wiederholt. Bei der Umsetzung in reinem Amin wurde nach vier Stunden ein Feststoff durch Zugabe von Diethylether ausgefällt und abgetrennt. Zwar lassen die Signale des erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf ein Gemisch aus unterschiedlichen Verbindungen schließen, jedoch konnte der Carbamoylkomplex massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Auf eine säulenchromatographische Aufreinigung wurde bewusst verzichtet, da dies im Falle eines späteren katalytischen Prozesses nicht mehr möglich ist.



**Abbildung 3.66:** Synthese der Carbamoylverbindung über die oxidative Carbonylierung von *N*-Ethyl-2-methylallylamin.

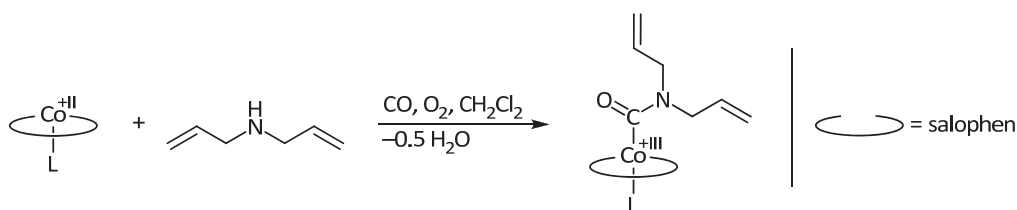
Erste Syntheseversuche mit Allylaminen wurden mit käuflichen *N*-Ethyl-2-methylallylamin unternommen (Abbildung 3.66). Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, wurden die Reaktionszeiten auf je sieben Stunden erhöht. Erneut wurde die Darstellung in reinem Amin, aber auch in Gegenwart von Methanol versucht. Bei einem weiteren Reaktionsansatz wurde ein Äquivalent Pyridin<sup>26</sup> zugesetzt. In den Fällen mit reinem Amin als Reagenz und Lösungsmittel war jeweils ein massenspektrometrischer Nachweis der Carbamoylverbindung möglich. Die erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lassen wiederum auf Gemische aus unterschiedlichen Verbindungen schließen. Eine eindeutige Signalzuordnung gelang dagegen nicht. Auch mit dem aus Allylbromid und <sup>n</sup>Butylamin synthetisiertem *N*-Butyl-allylamin gelang keine selektive Darstellung der entsprechenden Carbamoylverbindung, wenngleich ein massenspektrometrischer Nachweis möglich war.



**Abbildung 3.67:** Synthese der Carbamoylverbindung über die oxidative Carbonylierung von *N*-Cyclohexyl-allylamin.

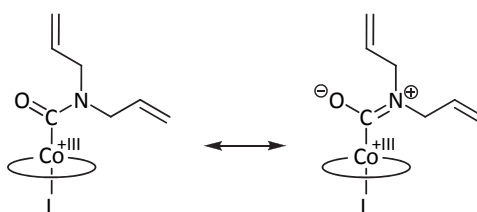
PATTENDEN *et al.* hatten ihre Synthese stets mit [Co(salophen)] und nicht wie hier mit [Co(salen)] durchgeführt, weshalb es vernünftig erschien, weitere Versuche mit dem etwas starrerem [Co(salophen)] durchzuführen. Tatsächlich gelang im Autoklaven ausgehend vom sterisch anspruchsvolleren *N*-Cyclohexyl-allylamin die Darstellung des Carbamoylkomplexes (Abbildung 3.67). Als Lösungsmittel wurde Methanol eingesetzt, wodurch es möglich war, die Aminmenge auf fünf Äquivalente bezogen auf [Co(salophen)] zu reduzieren. Für die aromatischen Protonen wurden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sehr scharfe und gut aufgelöste Signale erhalten. Die Signale der Protonen der Cyclohexyl- und Allylgruppe waren dagegen verbreitert und nur schlecht aufgelöst. Massenspektrometrisch konnte der Carbamoylkomplex sowohl als Monomer als auch Dimer nachgewiesen werden.

<sup>26</sup> bezogen auf den Cobaltkomplex



**Abbildung 3.68:** Darstellung der Carbamoylverbindung über die oxidative Carbonylierung von Diallylamin.

Ebenso gelang die Darstellung des [Co(salophen)]-Carbamoylkomplexes von Diallylamin. Als Lösungsmittel wurden Methanol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran erfolgreich verwendet. In allen drei Fällen wurde die Reaktion nach 12 h aufgearbeitet und so Ausbeuten von 75 bis 83% erhalten. Erneut wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum scharfe Signale für die aromatischen Protonen und schlecht aufgelöste für die Protonen der Allylreste beobachtet. Die Signalverbreiterung dürfte auf die freie Beweglichkeit und damit ständig unterschiedlichen Abständen der Allylgruppen zum [Co(salophen)]-Rest zurückzuführen sein. Folglich sind die Protonen der beiden Allylreste chemisch aber nicht magnetisch äquivalent. Dies ist erklärbar durch die Einschränkung der Rotation um die OC–N-Bindung, die zu cisoiden und transoiden Allylgruppen bezüglich des Carbonyl-Sauerstoffatoms führt (Abbildung 3.69).



**Abbildung 3.69:** Mesomere Grenzstrukturen der Diallylcarbamoylverbindung.

Die Bewegungsfreiheiten könnten in Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen deutlich eingeschränkt werden, jedoch sind die in dieser Arbeit dargestellten Cobalt(III)-Komplex im Allgemeinen meist nur in Dimethylsulfoxid ausreichend löslich um ein aussagekräftiges NMR-Spektrum zu erhalten. Aufgrund des Schmelzpunktes von DMSO (18 °C) sind Tieftemperaturexperimente jedoch nicht möglich. Abbildung 3.70 zeigt das erhaltene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Carbamoylkomplexes [Co(salophen){C(O)N(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}. Auch

für diese Verbindung gelang darüber hinaus ein massenspektrometrischer Nachweis.

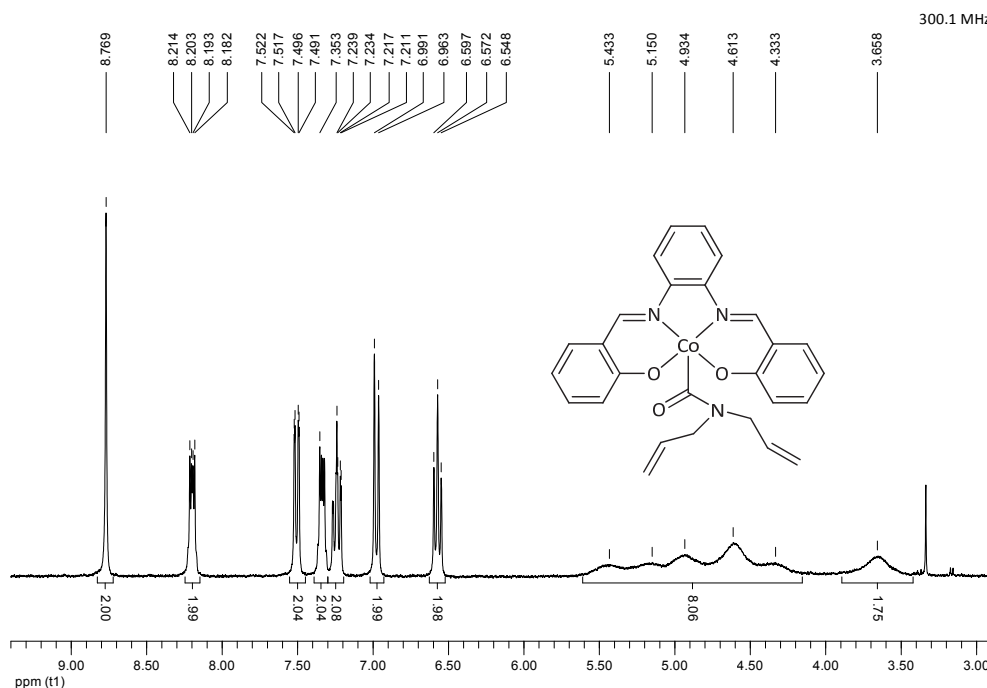


Abbildung 3.70:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salophen})\{\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\}]$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

### Versuche zur Zyklisierung zu β-Lactamen ausgehend von Allylaminen

Zur Zyklisierung und anschließender β-H-Eliminierung des β-Lactams erhitzten PATTENDEN *et al.* eine Lösung des Carbamoylkomplexes in trockenem Toluol für 48 h unter Rückfluss.<sup>[232]</sup> Die Reaktionsmischung wurde eingengt, und nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Destillation erhielten die Autoren das β-Lactam mit einer Ausbeute von 20.5%.

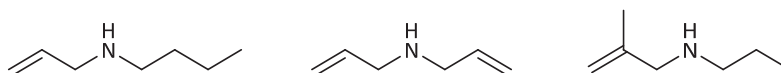
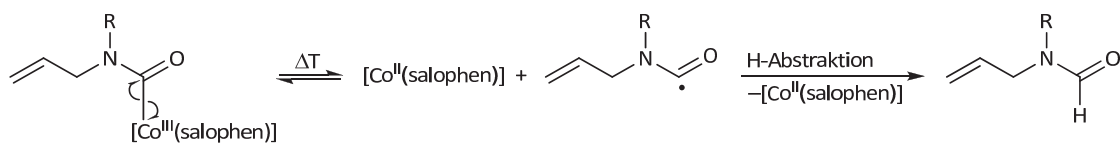


Abbildung 3.71: In Autoklavenreaktionen eingesetzte Allylamine.

In den eigenen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die nötigen Carbamoylintermediate in Autoklavenreaktionen ausgehend vom jeweiligen Allylamin darstellbar sind. Daher sollten sich die Schritte der Carbamoylintermediat-Synthese und der folgenden thermisch induzierten Homolyse der Cobalt-Carbamoyl-Bindung prinzipiell kombinieren lassen. Dies wurde für  $[\text{Co}(\text{salen})]$  als Katalysator anhand von drei verschiedenen Allylaminen (Abbildung 3.71, *n*-Butyl-allylamin, Diallylamin, *N*-Ethyl-2-methylallylamin) geprüft. Die drei Reaktionen wurden bei 160 °C im Autoklaven durchgeführt, wobei als Lösungsmittel Toluol verwendet wurde. Nach fünf bis sieben Stunden wurden die Reaktionen abgebrochen und die Reaktionsmischungen gaschromatographisch untersucht. In allen drei Fällen wurde ein Gemisch aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen erhalten. Dabei konnte jedoch für jedes Amin das entsprechende Formamid als Hauptpro-

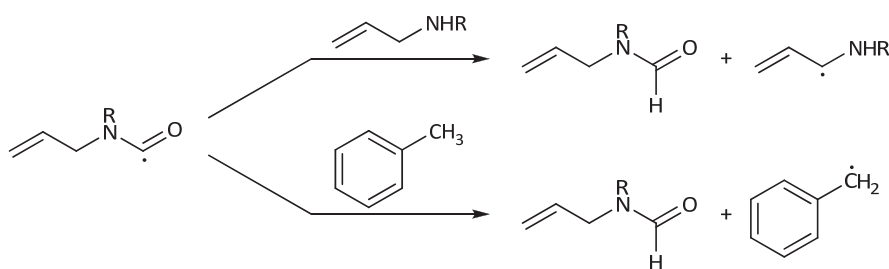


dukt der Thermolyse nachgewiesen werden. Dagegen gab es keine eindeutigen Hinweise auf etwaige zyklische Produkte. Bei weniger harschen Bedingungen (120 °C) wird die Bandbreite an unterschiedlichen Produkten kleiner, dennoch tritt Formamid weiterhin als Hauptprodukt auf.



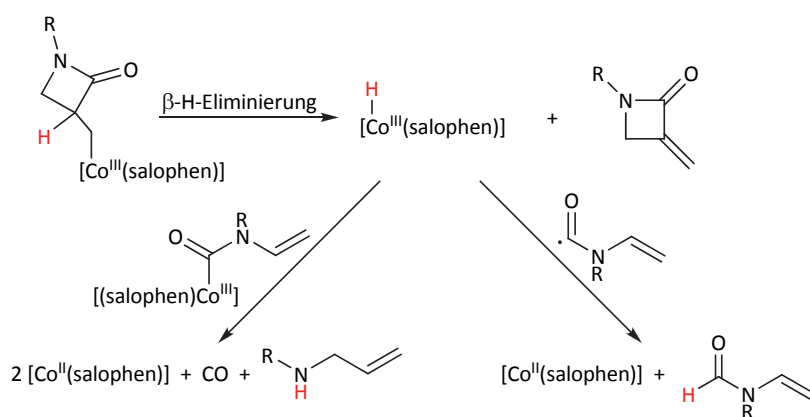
**Abbildung 3.72:** Radikalischer Reaktionsweg eines Carbamoylkomplexes zum Formamid.

Jedoch wird durch den Erhalt der Formamide gezeigt, dass der postulierte Verlauf von Aminaktivierung und Carbonylierung sowie letztlich auch die Homolyse der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung unter den gewählten Bedingungen tatsächlich eintreten. Aber anstatt einer intramolekularen Reaktion zum zyklischen Produkt tritt eine H-Abstraktion und Bildung des Formamids ein (Abbildung 3.72). Als H-Radikalquelle dienen wahrscheinlich weitere noch nicht umgesetzte Aminmoleküle sowie das Lösungsmittel Toluol. Triebfeder ist die Bildung stabilisierter Radikale (Abbildung 3.73).



**Abbildung 3.73:** Bildung stabilisierter Radikale fördert Formamid-Entstehung.

Hiermit wird auch sofort der größte Schwachpunkt der versuchten katalytischen Darstellung deutlich. Es existiert eine ausgeprägte Konkurrenz zwischen dem intramolekularen Angriff unter Bildung des  $\beta$ -Lactams sowie der H-Abstraktion zum stabilen Formamid. PATTENDEN *et al.* erhielten bei Verwendung von trockenem Toluol und Arbeiten unter Inertgasatmosphäre das Formamid mit einer Ausbeute von 2.5% bei einer  $\beta$ -Lactam-Ausbeute von nur 20.5%.<sup>[232]</sup>

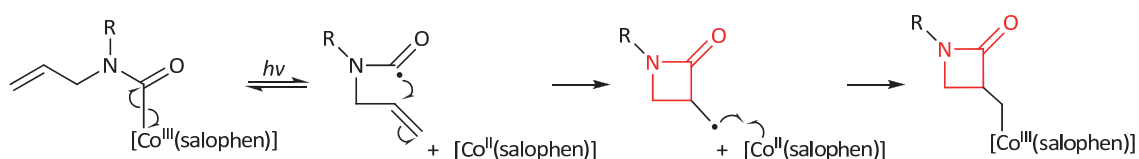


**Abbildung 3.74:** Problematische Nebenreaktionen ausgehend vom Cobalthydridokomplex.

Für eine katalytische Darstellung müsste zudem der Hydridokomplex  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{H}]$ , der im letzten Schritt bei der β-H-Eliminierung gebildet wird (Abbildung 3.74), als H-Radikalquelle ausgeschaltet werden, da sonst auch hier die Gefahr der Formamid-Bildung bzw. Komproportionierung mit einem weiteren Carbamoylkomplex, gefolgt von einem Zerfall zu den Edukten Cobalt(II)-Komplex, Amin und Kohlenmonoxid (vgl. hierzu Abschnitt 2.2.4), besteht. Lösungsmittel die nach H-Abstraktion keine stabilen Radikale bilden, wie zum Beispiel Benzol oder Chlorbenzol, wären vorzuziehen.

### Versuche zur Zyklisierung zum β-Lactam ausgehend vom Carbamoylkomplex

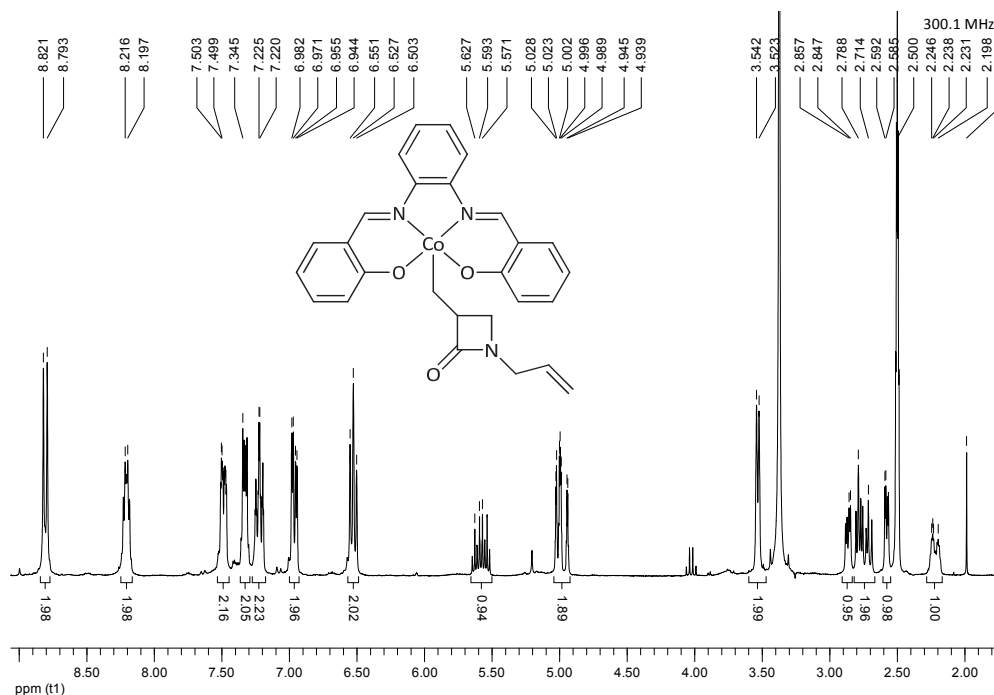
PATTENDEN *et al.* führten ebenso Experimente zur photolytischen Bindungsspaltung und radikalischen Zyklisierung durch (Abbildung 3.75).<sup>[232]</sup> Hierfür wurde der Carbamoylkomplex in trockenem siedenden Dichlormethan unter Zusatz eines Äquivalents Pyridin mit einer 300 W Glühlampe bestrahlt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h und säulenchromatographischer Aufreinigung konnten die Autoren den Cobalt-β-Lactam-Alkylkomplex mit einer Ausbeute von 42% isolieren.



**Abbildung 3.75:** Radikalische Zyklisierung zum β-Lactamradikal und Rekombination zum Cobalt(III)-Komplex.

In eigenen Experimenten wurde diese Zyklisierung anhand des Diallylcarbamoylkomplexes  $[\text{Co}(\text{salophen})\{\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\}]$ , welcher unter den Bedingungen der oxidativen Carbonylierung erfolgreich synthetisiert werden konnte, untersucht. Der Komplex wurde analog zu den Experimenten von PATTENDEN *et al.*<sup>[232]</sup> unter Inertgasatmosphäre in Dichlormethan suspendiert und mit einem Äquivalent Pyridin versetzt. Anschließend wurde für acht Stunden mit einer Hochdruck-Quecksilberdampf-UV-Lampe (breites Emissionsspektrum im UV-Bereich) bei 40 °C bestrahlt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktions-

rückstandes zeigte ein Gemisch aus mehreren Verbindungen. Deshalb wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Neben dem nicht umgesetzten Eduktkomplex konnte der rot-braune Cobalt- $\beta$ -Lactam-Alkylkomplex erhalten werden. Abbildung 3.76 zeigt das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $[\text{Co}(\text{salophen})(1\text{-Allyl-2-oxoazetidin-3-yl-methyl})]$ -Komplexes.



**Abbildung 3.76:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{salophen})(1\text{-Allyl-2-oxoazetidin-3-yl-methyl})]$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Im Gegensatz zur Diallylcarbamoylverbindung (vgl. Abbildung 3.70) sind alle Signale gut aufgelöst und nicht verbreitert. Neben einer NMR-spektroskopischen Charakterisierung war ein massenspektrometrischer Nachweis möglich. Aufgrund der identischen Elementzusammensetzung ist die Verbindung jedoch selbst mittels hochauflösender Massenspektrometrie, abgesehen von  $\text{MS}^n$ -Experimenten, nicht von der Diallylcarbamoylverbindung zu unterscheiden. Über eine nachfolgende thermisch-induzierte  $\beta$ -H-Eliminierungsreaktion sollte das entsprechende  $\beta$ -Lactam *N*-Allyl-3-methylenazetidin-2-on zugänglich sein. Diesbezügliche Umsetzungen im Rahmen dieser Dissertation wurden zu Gunsten der Katalyseprojekte zurück gestellt.

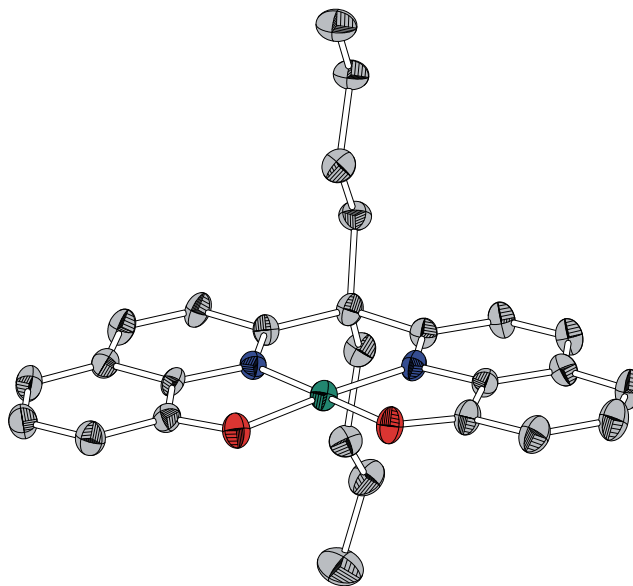
### 3.4.2. Zusammenfassung

Mit den beschriebenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass auch die Darstellung von Carbamoylkomplexen aliphatischer Amine über den Weg der oxidativen Carbonylierung möglich ist. Im Gegensatz zu der von PATTENDEN *et al.* <sup>[232]</sup> gewählten Syntheseroute konnte eine Stufe eingespart und die Verwendung von Triphosgen vermieden werden. Darüber hinaus kann im Allgemeinen auf eine säulenchromatographische Aufreinigung

des Carbamoylkomplexes verzichtet werden. Eine neuartige katalytische Darstellung von  $\beta$ -Lactamen scheitert bislang an der bevorzugten Bildung von Formamiden. Anhand des Diallylcarbamoylkomplexes konnte das Ablaufen einer radikalischen Zyklisierung unter photolytischen Bedingungen nachvollzogen werden. Eine Optimierung der oxidativen Carbonylierung von Allylaminen und der anschließenden Zyklisierung als mehrstufiges photokatalytisches Verfahren ist daher ein durchaus attraktives Ziel für zukünftige Arbeiten.

# 4.

## Ligand- und Komplexsynthesen

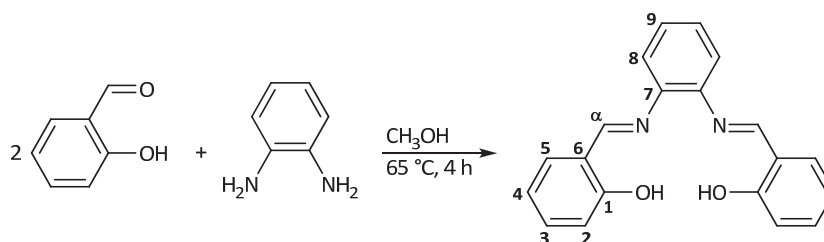


In diesem Kapitel werden die allgemeinen Ligand- und Komplexsynthesen sowie die Charakterisierung der Verbindungen diskutiert, sofern dies nicht bereits in den vorangegangenen Abschnitten geschehen ist.

## 4.1. Ligandsynthesen

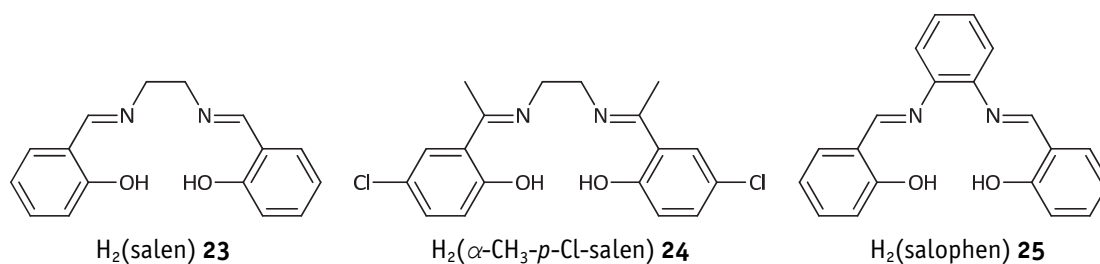
### 4.1.1. SCHIFF-Basenliganden

$H_2(\text{salen})$  wie auch  $H_2(\text{salophen})$  gehören zu den prominentesten SCHIFF-Basenliganden. Aufgrund der vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten am gesamten Ligandengerüst ist mittlerweile eine beträchtliche Anzahl an Derivaten bekannt. Dies hängt vor allem mit dem einfachen Syntheszugang zusammen, bei dem die SCHIFF-Basenliganden standardmäßig über eine Kondensationsreaktion zwischen zwei Äquivalenten Salicylaldehyd und einem Äquivalent eines Diamins erhalten werden. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft die Darstellung von  $H_2(\text{salophen})$  sowie die in dieser Arbeit getroffene Substituentennummerierung.



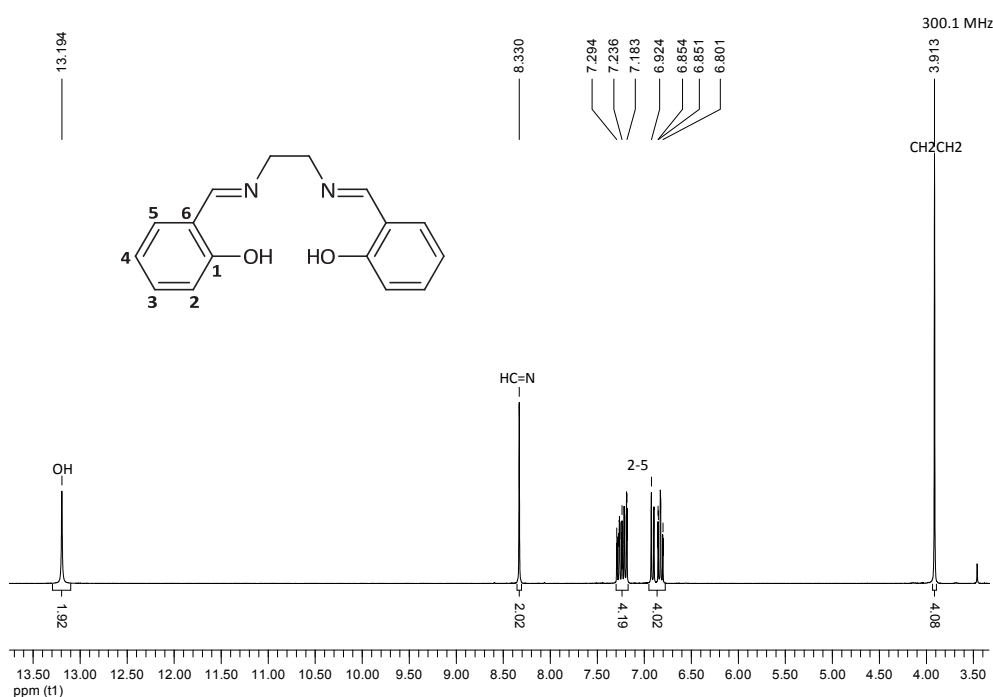
**Abbildung 4.1:** Synthese von  $H_2(\text{salophen})$  mit exemplarischer Nummerierung für diese Arbeit.

Diese Reaktion wird meist in einem siedendem Alkohol (Methanol oder Ethanol) durchgeführt, ohne dass weitere Reagenzien zugesetzt werden müssen. Nur bei trägen Reaktionen wird die Verwendung von trockenen und höhersiedenden Lösungsmitteln, Wasserabscheidern oder ein Zugang über eine Templatsynthese notwendig. Aufgrund der eher geringen Löslichkeit in den genannten Alkoholen fallen die Liganden selbst bei Siedetemperatur aus, was zu annähernd quantitativen Ausbeuten führt. Durch einfache Filtration und anschließende Trocknung werden die Liganden meist sehr rein erhalten. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten literaturbekannten Liganden  $H_2(\text{salen})$  **23**,  $H_2(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})$  **24** sowie  $H_2(\text{salophen})$  **25** konnten auf diese Weise erhalten werden (siehe Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Übersicht über die synthetisierten SCHIFF-Basenliganden.

Während die beiden SCHIFF-Basen mit der Ethylenbrücke leuchtend gelb sind, weist  $\text{H}_2(\text{salophen})$  eine orange Farbe auf. Alle sind löslich in Dimethylsulfoxid, teils löslich in Chloroform, bedingt löslich in Alkoholen und unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abbildung 4.3, Beispiel  $\text{H}_2(\text{salen})$ ) zeigen im Bereich von 3.5–4.0 ppm ein Singulett für die Protonen der Ethylenbrücke sowie die für einen Aromaten typische Signalverteilung im Bereich von 6.5–8.0 ppm. Dazu tieffeldverschoben sind die Signale der  $\alpha$ -Iminprotonen bei 7.8 ppm für  $\text{H}_2(\text{salophen})$  und etwa 8.3 ppm für  $\text{H}_2(\text{salen})$  in Form eines Singuletts zu finden. Die Resonanzen der Hydroxyp-  
rotonen sind im Bereich von 13.0–15.5 ppm zu finden.



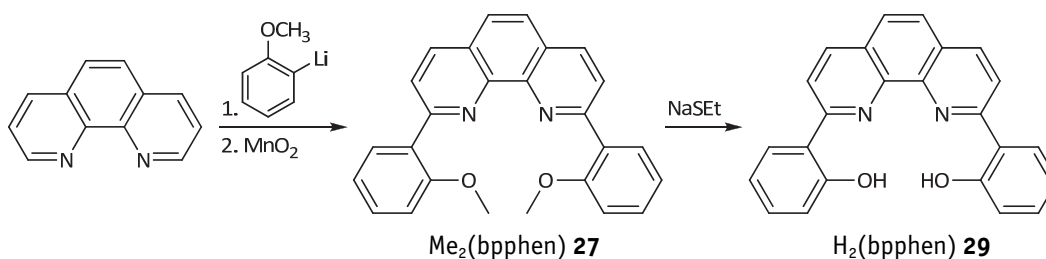
**Abbildung 4.3:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{H}_2(\text{salen})$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen die Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke eine Verschiebung von 50–60 ppm auf. Die aromatischen Signale sind ohne Auffälligkeiten im Bereich von 115–145 ppm zu beobachten. Charakteristisch ist die Tieffeldverschiebung der Iminkohlenstoffatome sowie von  $\text{C}_1\text{-OH}$  (160–167 ppm). Im Falle von  $\text{H}_2(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-})$

salen) tritt aufgrund der Chlorsubstituenten in *para*-Position zu C<sub>1</sub> eine Verschiebung um etwa 10 ppm nach 171.5 ppm auf.

#### 4.1.2. H<sub>2</sub>(bpphen)

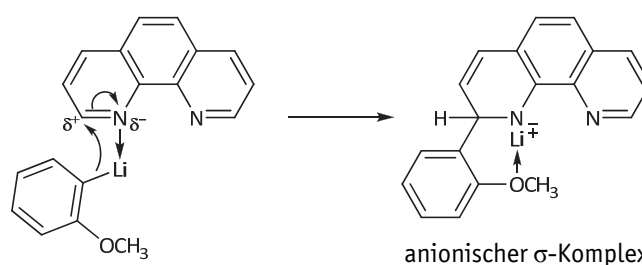
Ein deutlich robusteres aber auch starrerere N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Äquivalent zu den erwähnten SCHIFF-Basenliganden stellt das 2,9-Bis(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin, kurz H<sub>2</sub>(bpphen) **29**, dar. In deprotonierter Form handelt sich ebenso um einen dianionischen tetradentaten N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Liganden, der jedoch im Vergleich zu den SCHIFF-Basenliganden keine hydrolysierbare Iminfunktionalitäten aufweist. Dies wird dadurch erreicht, dass die Imine formal betrachtet in das aromatische Gerüst des 1,10-Phenanthrolins eingebettet sind. Dadurch werden deutlich robustere Systeme erhalten, die selbst unter harschen Katalysebedingungen nur schwer angegriffen werden. Das ausgeprägte aromatische Gerüst führt zudem zu einem starrereren Liganden im Vergleich zu H<sub>2</sub>(salen) oder H<sub>2</sub>(salophen).



**Abbildung 4.4:** Reaktionsschema zur Darstellung von H<sub>2</sub>(bpphen) über eine TSCHITSCHIBABIN-analoge Reaktion.

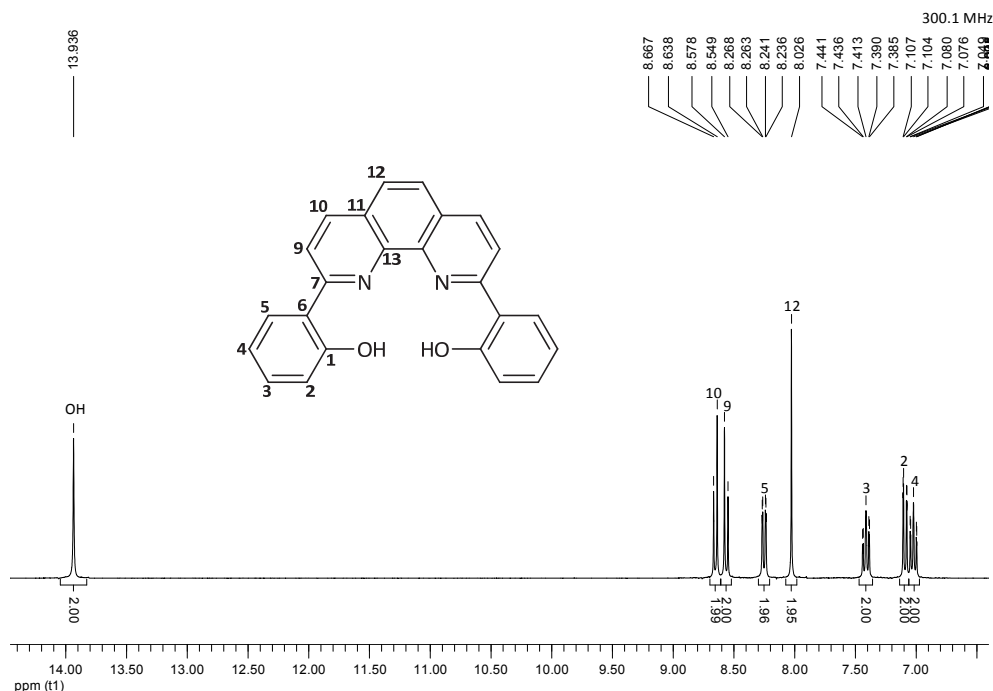
Die Kehrseite dieser Stabilitätsvorteile wird bei der anspruchsvolleren Synthese dieses Liganden deutlich. In Anlehnung an die Literatur<sup>[19, 154, 341-342]</sup> wurde in modifizierten Vorschriften zunächst der geschützte Ligand Me<sub>2</sub>(bpphen) **27** über eine Umsetzung analog zur TSCHITSCHIBABIN-Reaktion dargestellt (Abbildung 4.4). Hierfür wurde zunächst 2-Lithioanisol durch einen Brom-Lithium-Austausch aus 2-Bromanisol mit <sup>n</sup>Butyllithium hergestellt. Ebenso ist eine Darstellung mit elementarem Lithium möglich, jedoch muss auf eine saubere Abtrennung des überschüssigen Alkalimetalls geachtet werden. Es folgte eine Umsetzung des Lithiumorganyls mit 1,10-Phenanthrolin, wobei ein nukleophiler Angriff auf die Kohlenstoffatome in α-Stellung zu den Stickstoffatomen stattfindet. Aufgrund einer Vorkoordination der Stickstoffatome am Lithium werden die α-C-Atome zusätzlich positiviert (Nachbargruppeneffekt) und die Bildung des anionischen σ-Komplexes gefördert (Abbildung 4.5).





**Abbildung 4.5:** Vorkoordination und Bildung des anionischen  $\sigma$ -Komplexes im ersten Schritt der  $\text{Me}_2(\text{bpphen})$ -Bildung.

Während in Literaturvorschriften<sup>[19]</sup> bis zu 20 eq 2-Lithioanisol eingesetzt wurden, konnten bei den eigenen Umsetzungen auch mit 5–6 eq sehr gute Ausbeuten erhalten werden. Nach wässriger Aufarbeitung und Rearomatisierung mit aktiviertem Braunstein wird der geschützte Ligand als Rohprodukt erhalten. Auf eine säulenchromatographische Aufreinigung wurde verzichtet, stattdessen wurde das Nebenprodukt Anisol am Feinvakuum bei 80 °C abgetrennt. Es folgte die Entschützung, die mit anionischen Schwefelnukleophilen wie Natriumthioethanolat oder auch *in situ* generiertem Kaliumdiethylaminoethanthiolat erfolgreich verlief. Eine kurze Filtersäule und Umkristallisation aus Dichlormethan war meist ausreichend, um den gelben Liganden rein zu erhalten. Abbildung 4.6 zeigt ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des sauberen  $\text{H}_2(\text{bpphen})$ . Neben dem aromatischen Signalen im Bereich (7.0–8.7 ppm) sind die Hydroxyfunktionalitäten tieffeldverschoben bei etwa 14.0 ppm zu finden.



**Abbildung 4.6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{H}_2(\text{bpphen})$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Um ein löslicheres Derivat darzustellen, wurde versucht, an den phenolischen Einheiten  $t$ Butylgruppen in *ortho*- und *para*-Position zum Alkohol einzuführen. Dazu wurde das

käufliche 2-Brom-4,6-di-*t*butylanisol als Methylether geschützt und erneut das Lithium-organyl durch einen Brom-Lithium-Austausch generiert. Die TSCHITSCHIBABIN-Reaktion wurde analog zur Synthese von Me<sub>2</sub>(bpphen) **27** durchgeführt, wobei die Reaktion deutlich unselektiver verlief. Anhand von NMR-Spektren und Massenspektren konnten Produktgemische mit mehreren Verbindungen nachgewiesen werden. Massenspektrometrisch konnten neben dem gewünschten disubstituierten Produkt auch das mono- sowie ein trisubstituiertes Derivat eindeutig nachgewiesen werden. Eine säulenchromatographische Aufreinigung war nicht möglich, da kein geeignetes Laufmittelgemisch gefunden werden konnte. In einem weiteren Versuch mit anschließender direkter Durchführung der Entschützung des Produktgemisches konnte nach Umkristallisation aus Ethanol und Dichlormethan eine geringe Menge an verunreinigtem Liganden erhalten werden. Dieser konnte massenspektrometrisch sowie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Abbildung 4.7). Weitere Versuche zur Optimierung der Synthese wurden nicht unternommen, jedoch konnte gezeigt werden, dass eine Darstellung bei Bedarf möglich ist.

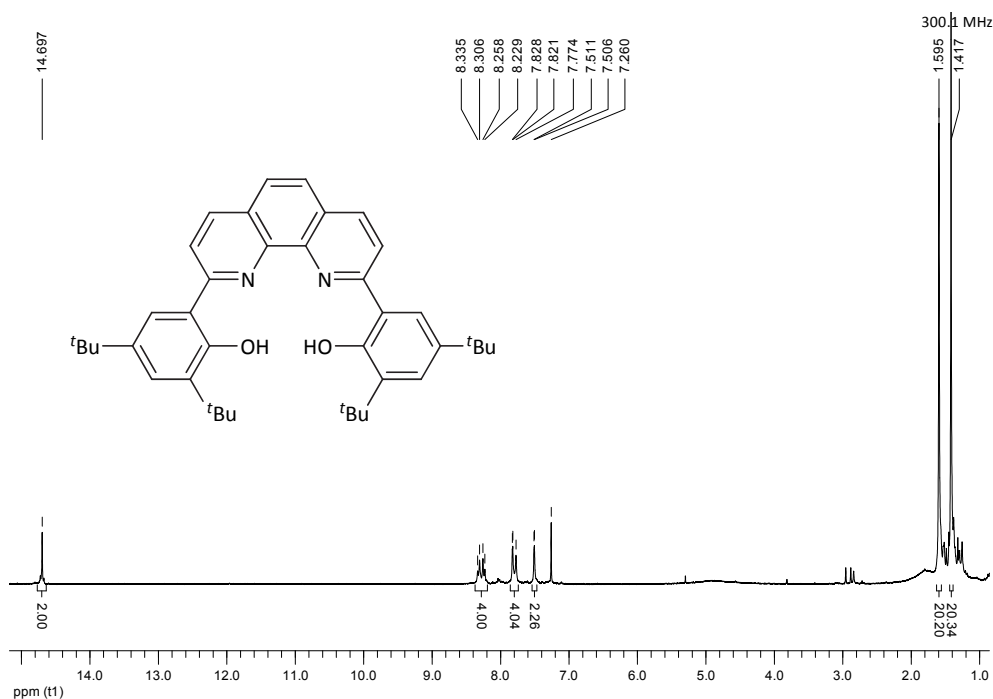
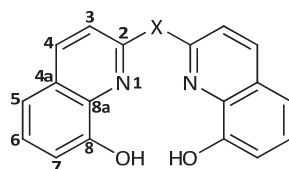


Abbildung 4.7: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von H<sub>2</sub>(*o,p*-*t*Bu<sub>2</sub>-bpphen) (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

#### 4.1.3. Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden

Neben dem Phenanthrolintyp ist auch die Klasse der Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden als Salen-Analoga sehr interessant. Durch die Verknüpfung zweier 8-Hydroxychinoline an den C2-Atomen entsteht ebenfalls ein N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ligandregime, welches nach vollständiger Deprotonierung wie salen und bpphen dianionisch vorliegt (Abbildung 4.8). Auch bei

diesem Strukturmotiv sind die Iminfunktionalitäten im Vergleich zu den SCHIFF-Basenliganden in das aromatische Gerüst integriert, wodurch die Gefahr der Hydrolyse umgangen wird. Mittlerweile kann eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Verbrückung X in der Literatur gefunden werden. Neben kohlenstoff-<sup>[20, 343]</sup> sind auch stickstoff-<sup>[344-345]</sup>, sauerstoff-<sup>[346]</sup> und schwefelverbrückte<sup>[3]</sup> Liganden bekannt.

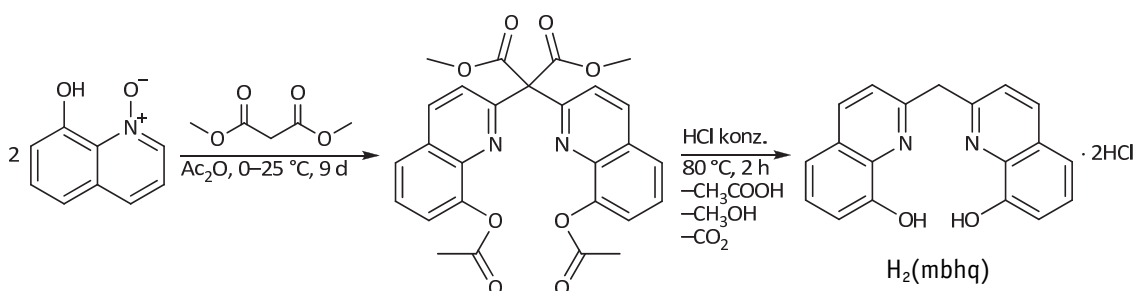


**Abbildung 4.8:** Allgemeine Struktur der Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden mit X = CH<sub>2</sub>, CR<sub>2</sub>, C=O, NH, NR, O, S, SO<sub>2</sub>.

## H<sub>2</sub>(mbhq)

Methylen-bis(8-hydroxychinolin) **32** (kurz H<sub>2</sub>(mbhq)) wurde als Dihydrochlorid basierend auf der Literaturvorschrift von YAMAMOTO *et al.*<sup>[20]</sup> aus 1-Oxy-8-hydroxychinolin und Dimethylmalonat in Essigsäureanhydrid dargestellt (Abbildung 4.9). Die Umsetzung erfolgte dabei über mehrere Tage bei 0 °C bis Raumtemperatur. Bei höheren Temperaturen ist gemäß den Untersuchungen in der Literatur eine Zunahme des Nebenproduktes 8-Hydroxychinolon zu beobachten.<sup>[20]</sup> Nach einer Reaktionszeit von neun Tagen konnte der Ligand, nach Entschüttung und Decarboxylierung in heißer konzentrierter Salzsäure, mit einer Ausbeute von 22% erhalten werden. In einem weiteren Ansatz gelang in nur sechs Tagen bei 0 °C eine Ausbeute von 30%. Es ist davon auszugehen, dass der Ligand bei dem ersten Ansatz nicht vollständig ausgefällt wurde. Die Literatúrausbeute beträgt nach sieben Tagen bei 25 °C 34%.

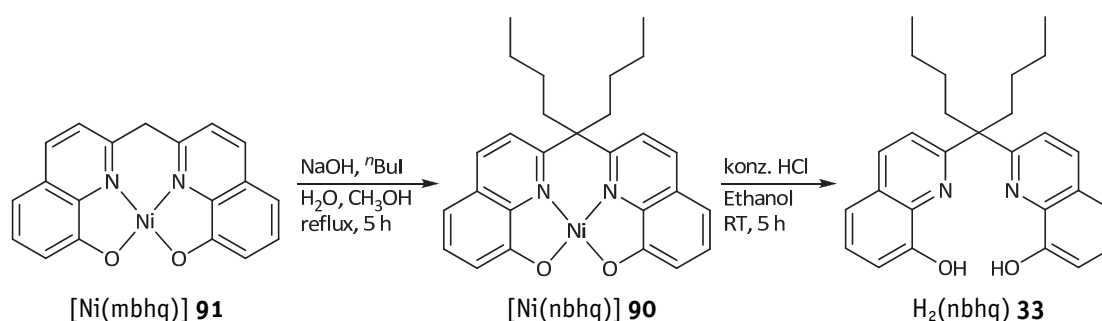
Die Methylprotonen weisen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Verschiebung um 5.3 ppm auf. Die Signale der H4-Protonen sind im Vergleich zu den restlichen aromatischen Signalen (7.5–8.0 ppm) deutlich tieffeldverschoben (8.9 ppm, vgl. Abbildung 4.11). Die Protonen der Alkoholfunktionen konnten dagegen aufgrund zu starker Signalverbreiterung nicht detektiert werden.



**Abbildung 4.9:** Darstellung von H<sub>2</sub>(mbhq)-Dihydrochlorid **32** aus 1-Oxy-8-hydroxychinolin und Dimethylmalonat.

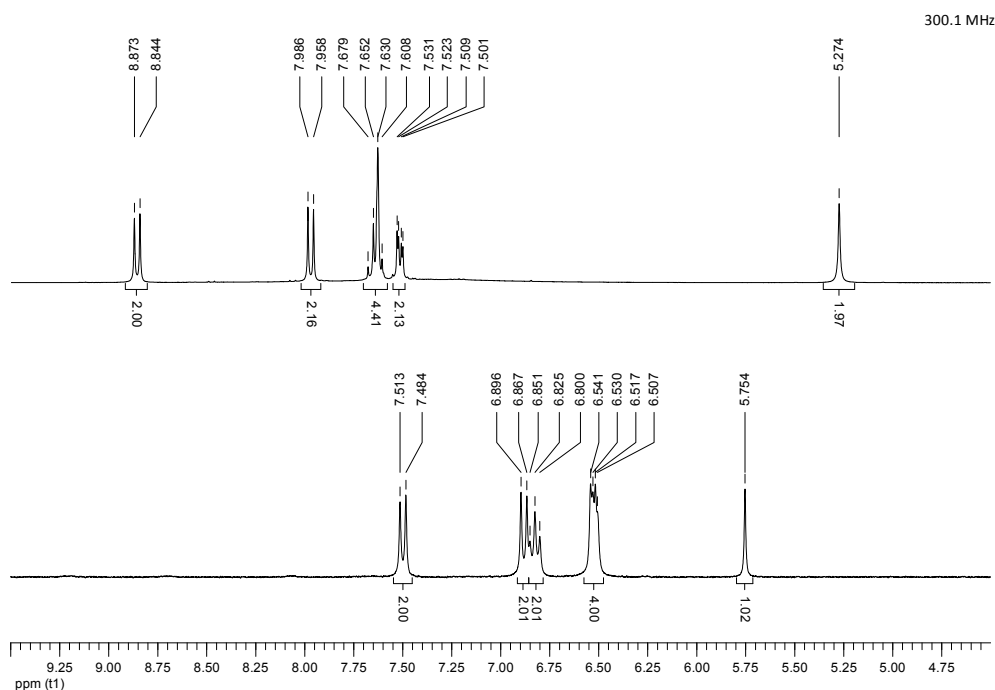
**H<sub>2</sub>(nbhq)**

Ausgehend von H<sub>2</sub>(mbhq)-Dihydrochlorid ist aufgrund der Acidität der Methylenprotonen eine weitere Funktionalisierung möglich. YAMAMOTO *et al.*<sup>[20]</sup> führten eine zweifache Methylierung des Liganden erfolgreich durch. Zum Schutz der Hydroxyfunktionen überführten sie diesen zunächst in den Nickelkomplex. Nach erfolgter Alkylierung war eine Dekomplexierung in konzentrierter Salzsäure zum freien Liganden möglich. Diese Synthesestrategie wurde auf die nachfolgend beschriebene Darstellung des literatur-unbekannten Liganden Nonyliden-bis(8-hydroxychinolin) (kurz H<sub>2</sub>(nbhq) **33**) übertragen (Abbildung 4.10).<sup>[347]</sup> Die Dibutylierung sollte zu einer gesteigerten Löslichkeit und somit auch zu einer gesteigerten Reaktivität der Metallkomplexe in homogenen Katalysen führen.



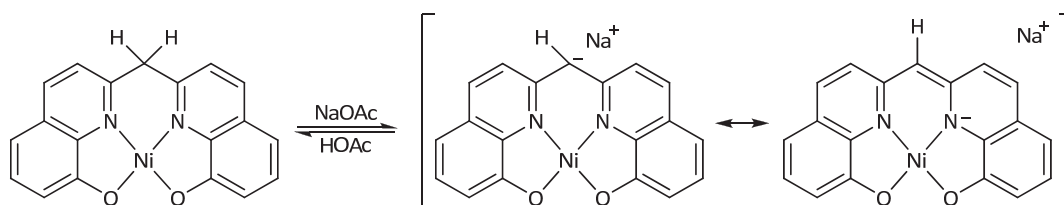
**Abbildung 4.10:** Reaktionsschema zur Darstellung von H<sub>2</sub>(nbhq) durch Dibutylierung von [Ni(mbq)].

Die Komplexierung zur orange-braunen Nickelverbindung **91** gelang in 80 %iger Ausbeute. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung war aufgrund der Schwerlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht erfolgreich. Wird bei der Komplexierung wie in der Literatur Natriumacetatlösung zugegeben, wird dagegen ein rot-violetter kristalliner Feststoff erhalten. Dieser ist etwas besser löslich und lässt sich NMR-spektroskopisch untersuchen. Dabei fällt auf, dass für die Methylgruppe (5.8 ppm) lediglich ein relatives Integral von 1 erhalten wird (Abbildung 4.11).



**Abbildung 4.11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{H}_2(\text{mbhq})$  (oben) und  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{mbhq})]$  (unten) (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Zudem sind alle aromatischen Signale im Vergleich zum freien Liganden sowie im Vergleich zum dibutylierten Nickelkomplex deutlich hochfeldverschoben, was mit einer höheren Elektronendichte im Aromaten zu erklären ist. Dies lässt darauf schließen, dass bei der Komplexbildung unter Verwendung einer zusätzlichen Base wie Natriumacetat das Mononatriumsalz erhalten wird (Abbildung 4.12). Die zusätzliche Elektronendichte wird dabei über das gesamte aromatische Ligandengerüst delokalisiert.



**Abbildung 4.12:** Die Bildung von  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{mbhq})]$  als mögliche Erklärung für die gemachten Beobachtungen.

Die Butylierung erfolgte in Methanol mit einem Überschuss an Butyliodid unter Einsatz einer Natriumhydroxidlösung. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt  $[\text{Ni}(\text{nbhq})]$  in 99 %iger Ausbeute als brauner Feststoff erhalten werden. Die Dekomplexierung wurde wie in der Literatur in Ethanol/konzentrierter Salzsäure durchgeführt und der Ligand  $\text{H}_2(\text{nbhq})$  **33** nach Aufarbeitung in 82 %iger Ausbeute erhalten. Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit Zuordnung der einzelnen Signale ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Neben der erneuten Tieffeldverschiebung der Signale der H4-Protonen sind keine Besonderheiten zu diskutieren.

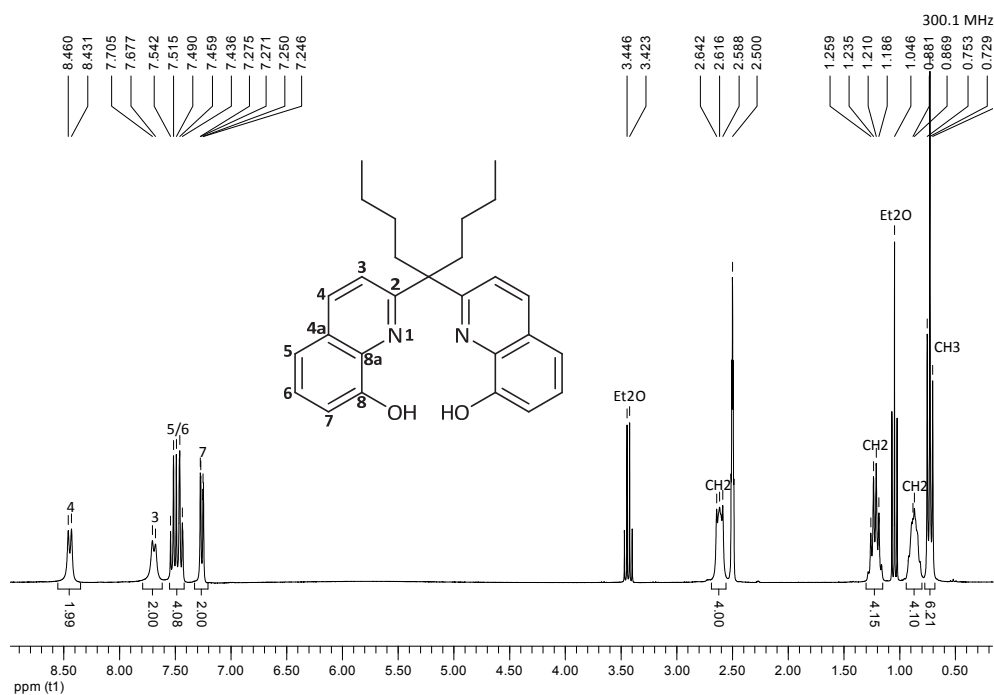


Abbildung 4.13:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $H_2(nbhq)$  (300 MHz,  $DMSO-d_6$ ).

Aus einer gesättigten Dimethylsulfoxidlösung konnten von  $[Ni(nbhq)]$  Einkristalle in Form von roten Prismen erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Nickelkomplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit sind zwei Komplexverbindungen sowie zusätzlich zwei Methanolkole zu finden.

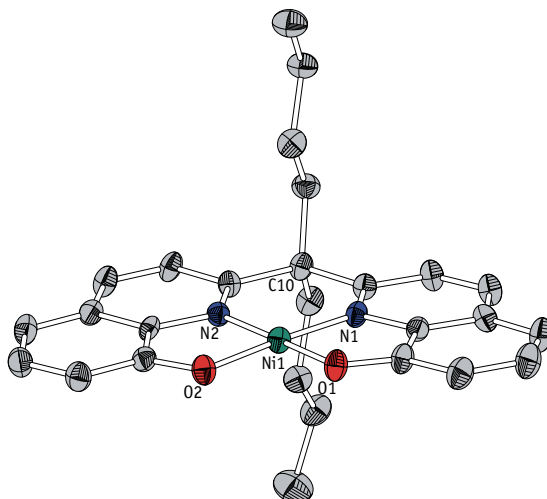


Abbildung 4.14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[Ni(nbhq)]$ .

Abbildung 4.14 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Wie zu erwarten ist das Nickelzentrum quadratisch planar von den Ligandatomen O1, O2, N1 und N2 koordiniert. Die beiden aromatischen Chinolineinheiten stehen mit einem Winkel von  $4.0(2)^\circ$  nur

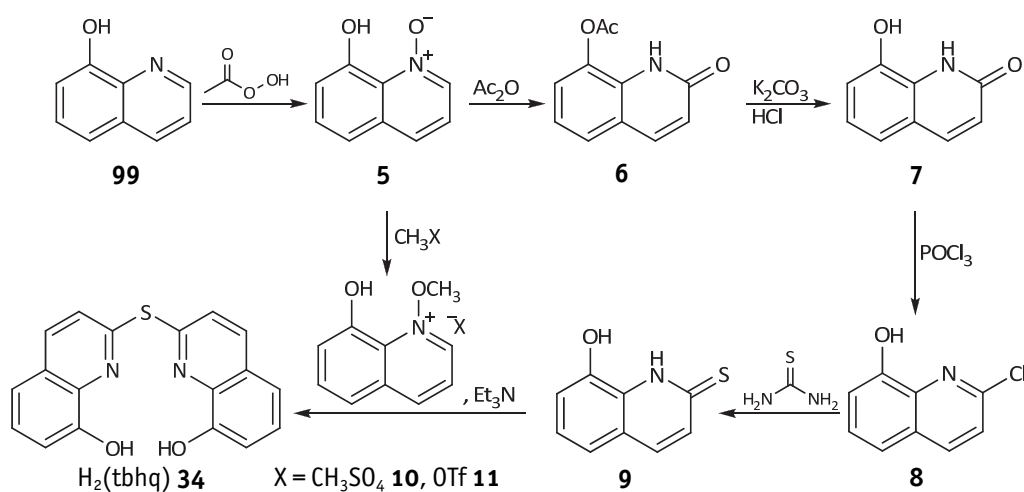
geringfügig zueinander verkippt. Das Brückenkohlenstoffatom C10 ist verzerrt tetraedrisch umgeben, was dazu führt, dass die beiden Butylketten fast senkrecht ( $88.2(1)^\circ$  und  $79.1(1)^\circ$ ) auf der quadratisch-planaren Ebene um das Nickelatom stehen. Bei den Bindungsabständen und -winkeln sind keine Auffälligkeiten zu erkennen. Diese decken sich weitgehend mit denen der literaturbekannten Struktur  $[\text{Ni}(\text{pbhq})]^{[343]}$ , weshalb diese nicht weiter diskutiert werden. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

**Tabelle 4.1:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für  $[\text{Ni}(\text{nbhq})]$ .

Atome	Bindungsabstand in Å	Atome	Winkel in °
Ni1–O1	1.841(6)	O1–Ni1–O2	88.9(2)
Ni1–O2	1.835(5)	O1–Ni1–N1	88.6(2)
Ni1–N1	1.826(6)	O2–Ni1–N2	88.1(2)
Ni1–N2	1.837(6)	N1–Ni1–N2	94.3(2)

## $\text{H}_2(\text{tbhq})$

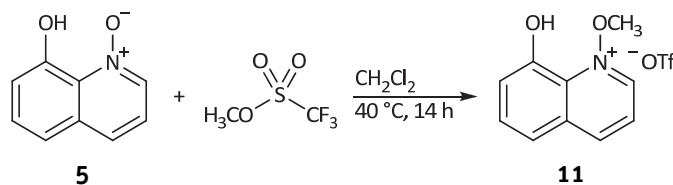
Neben den kohlenstoffverbrückten Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden ist mit  $\text{H}_2(\text{tbhq})$  **34** auch ein schwefelverbrücktes Derivat bekannt. Der synthetische Zugang wurde von BRINKMANN aus der eigenen Arbeitsgruppe entwickelt.<sup>[3]</sup> Im Gegensatz zur Darstellung des kohlenstoffverbrückten Liganden stellte BRINKMANN das neue Derivat aus zwei verschiedenen Chinoilinkomponenten her. Hierfür überführte BRINKMANN das oben erwähnte 1-Oxy-8-hydroxychinolin **5** mit Dimethylsulfat in ein sehr elektrophiles Methylsulfatsalz **10**, um es mit dem nukleophilen 8-Hydroxy-2-thiochinolon **9** umzusetzen (Abbildung 4.15).



**Abbildung 4.15:** Schema der Syntheseroute zur Darstellung von  $\text{H}_2(\text{tbhq})$  nach BRINKMANN<sup>[3]</sup>.

Abbildung 4.15 zeigt zudem die mehrstufige Synthese des 8-Hydroxy-2-thiochinolons **9**, die nach Literaturvorschriften<sup>[2-3]</sup> ohne Probleme durchgeführt werden konnten. Ausgehend vom *N*-Oxid **5** wurde in Essigsäureanhydrid zunächst das 8-Acetoxychinolon **6** hergestellt, welches durch Entschützung quantitativ in das 8-Hydroxychinolon **7** überführt werden konnte. Es folgte eine Chlorierung mit Phosphorylchlorid an 2-Position zum 2-Chloro-8-hydroxychinolin **8**. Aufgrund der langwierigen organischen Aufarbeitung mit großen Mengen an Lösungsmitteln stellt diese Stufe mit die aufwändigste dar. Gleichzeitig ist dieser Schritt mit einer Ausbeute von 48% sehr verlustträchtig. Dagegen verläuft die Substitution des Chlors durch Schwefel in einer Umsetzung des Chlorohydroxychinolins **8** mit Thioharnstoff ohne Probleme. Das Thiochinolon **9** kann mit einer Ausbeute von 89% im letzten Schritt isoliert werden.

Eine Schwachstelle der Syntheseroute stellt das elektrophile Methylsulfatsalz **10** dar. Dieses wird bei der Darstellung als sehr zähflüssiges Öl erhalten und ist deshalb nur schwer von Verunreinigungen und Lösungsmittelrückständen zu befreien. Diese Problematik wirkt sich negativ auf die nachfolgende Umsetzung mit dem Thiochinolon aus, da hierfür die exakte Stöchiometrie eingehalten werden sollte, um den Liganden reproduzierbar in akzeptablen Ausbeuten zu erhalten.<sup>[3]</sup> Aus diesem Grund wurde als Alternative das bisher nicht literaturbekannte Triflatsalz **11** (Abbildung 4.16) hergestellt.<sup>[348]</sup> Bei der entsprechenden Umsetzung des *N*-Oxids **5** mit Methyltriflat in Dichlormethan fiel dieses als hellgelbes Pulver (88% Ausbeute) aus und konnte somit sehr leicht von der Reaktionslösung abgetrennt sowie gewaschen werden.



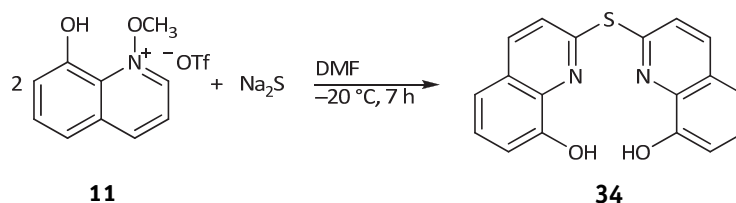
**Abbildung 4.16:** Darstellung von 1-Methoxy-8-hydroxychinolin-triflat.

In der analogen Umsetzung mit dem Thiochinolon konnte der Ligand  $\text{H}_2(\text{tbhq})$  **34** mit 89 %iger Ausbeute synthetisiert werden. Die stöchiometrische Reaktion wurde in Dimethylformamid durchgeführt und wurde nach Beendigung mit Wasser versetzt. Der dabei sofort ausfallende Ligand wurde durch Filtration in reiner Form erhalten, sodass keine weitere Aufreinigung von Nöten war.

Zur Darstellung von  $\text{H}_2(\text{tbhq})$  sind ausgehend von käuflichen Edukt 8-Hydroxychinolin sieben Reaktionsstufen nötig. Hierbei kann mit einer Gesamtausbeute von etwa 25% über alle Stufen gerechnet werden. Um diesen Liganden aus wirtschaftlicher Sicht noch attraktiver zu machen, wurde nach einer alternativen Darstellungsweise gesucht. Diese konnte



mit einer Eintopfsynthese, der Umsetzung von zwei Äquivalenten Triflatsalz **11** mit einem Äquivalent trockenem Natriumsulfid, gefunden werden (Abbildung 4.17). Dabei wird zunächst das für die Reaktion nötige Nukleophil Thiochinolon **9** *in situ* generiert, welches anschließend mit dem zweiten Äquivalent Triflatsalz zum schwefelverbrückten Produkt weiterreagiert.

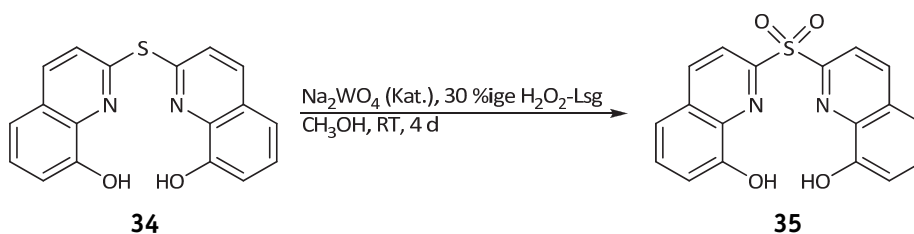


**Abbildung 4.17:** Eintopfsynthese zur Darstellung von  $\text{H}_2(\text{tbhq})$ .

Als Lösungsmittel für diese Umsetzung eignet sich wie bei der ursprünglichen Liganddarstellung Dimethylformamid. Auch Tetrahydrofuran konnte erfolgreich verwendet werden. Niedrige Reaktionstemperaturen ( $-20\text{ °C}$ ) hat verlängerte Reaktionszeiten zur Folge, jedoch sind diese aufgrund der geringen Menge an Nebenprodukten zu bevorzugen. Beispielsweise kann die Reaktionsmischung nach sieben Stunden bei  $-20\text{ °C}$  mit Wasser versetzt werden, wobei der Ligand hierbei sofort ausfällt. Dieser kann mittels Zentrifugation abgetrennt und gewaschen werden. Der in Spuren verunreinigte Ligand wird mit einer Ausbeute von 41% erhalten. Mit 27% Gesamtausbeute über alle drei Stufen wird bei dieser verkürzten Syntheseroute zwar nicht mehr Ligand erhalten, jedoch sinkt der synthetische Aufwand durch das Umgehen von vier Stufen erheblich.

### $\text{H}_2(\text{sbhq})$

Ausgehend vom schwefelverbrückten Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden gelang die Darstellung des neuen sulfonverbrückten Derivats  $\text{H}_2(\text{sbhq})$  **35** (Abbildung 4.18). Die vollständige Oxidation bis zum Sulfon gelang mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Natriumwolframat als Oxidationskatalysator.



**Abbildung 4.18:** Oxidation von  $\text{H}_2(\text{tbhq})$  zum neuen Liganden  $\text{H}_2(\text{sbhq})$ .

Als aktive Spezies wird hierbei zunächst ein Peroxokomplex (MIMOUN-Komplex) gebildet, der im Anschluss gemäß dem SHARPLESS-Mechanismus von einem *lone-pair* des Schwefel-

atoms des Liganden  $H_2(tbhq)$  angegriffen wird. Der Angriff erfolgt orbitalkontrolliert in das LUMO ( $\sigma^*$ -Orbital der O–O-Bindung) des MIMOUN-Komplexes. Nach Oxidation des Liganden zum Sulfoxids folgen die Regeneration der aktiven Spezies sowie die anschließende Oxidation zum Sulfon.

Zur Darstellung von  $H_2(sbhq)$  wurde die Reaktionsmischung aus dem Liganden  $H_2(tbhq)$ , Natriumwolframat, 30 %ige  $H_2O_2$ -Lösung und Methanol für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Versetzen mit Natriumhydrogensulfit und Aufarbeitung konnte die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 90% erhalten werden. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale ähnlich den anderen Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden im Bereich von 7.2 bis 8.5 ppm, wobei erneut  $H_4$  am weitesten tieffeldverschoben ist.

### $H_2(babhq)$

Der stickstoffverbrückte Ligand  $^n$ Butyl-bis(8-hydroxychinolin)amin, kurz  $H_2(babhq)$  **93**, wurde von den Firmen *Aldrich* und *Fluka* bezogen. Aufgrund der Kosten von etwa 70 €/mmol wurde versucht, den Liganden, basierend auf den bisherigen Wissen über die Reaktivität der Hydroxychinoline, selbst zu synthetisieren. POLYAKOVA *et al.* publizierten 1982 die Kristallstrukturdaten des Liganden.<sup>[349]</sup> Dabei beschrieben die Autoren, dass der Ligand gemäß Abbildung 4.19 aus dem Methylsulfatsalz **10** und 2- $^n$ Butylamino-8-hydroxychinolin **13** synthetisiert wurde. Zusätzliche Angaben zur Reaktion wurden jedoch nicht gemacht. Aus einer weiteren Veröffentlichung der Autorengruppe geht hervor, dass Liganden dieser Art generell in Dimethylformamid hergestellt werden.<sup>[350]</sup>

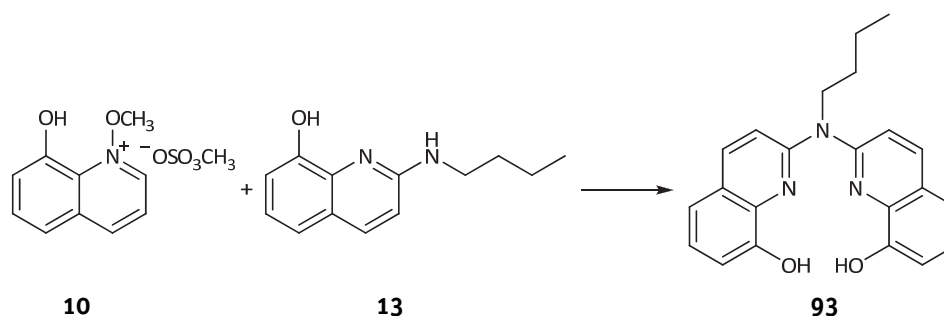


Abbildung 4.19: Darstellung von  $H_2(babhq)$  nach POLYAKOVA *et al.*<sup>[349]</sup>.

Somit sollte der Ligand unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie oben für  $H_2(tbhq)$  **34** hergestellt werden können. Zudem konnte die Reaktion für den amino-verbrückten Liganden  $H_2(abhq)$  bereits nachvollzogen werden.<sup>[3]</sup> Ausgehend von diesem Punkt wurde in einer Vielzahl von Reaktionen die Darstellung von  $H_2(babhq)$  versucht. Aufgrund der bisherigen Vorteile wurde das Triflatsalz **11** und nicht das Methylsulfatsalz **10** als Elektrophil gewählt.

Die Darstellung des 2-<sup>n</sup>Butylamino-8-hydroxychinolin **13** gelang ohne Probleme in einer stöchiometrischen Reaktion des Triflatsalzes mit <sup>n</sup>Butylamin **94** mit einer Ausbeute von 82%. Die Reaktionsmischung wurde bei –25 °C für 2 h gerührt, wobei als Hilfsbase zwei Äquivalente Triethylamin zugegeben wurde (Abbildung 4.20).

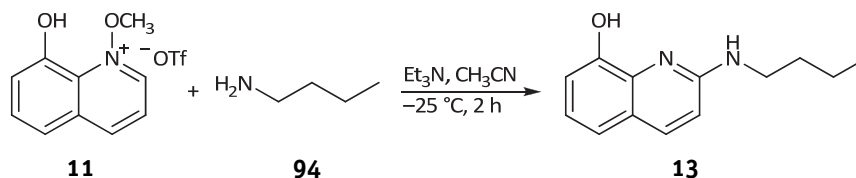


Abbildung 4.20: Darstellung von 2-<sup>n</sup>Butylamino-8-hydroxychinolin.

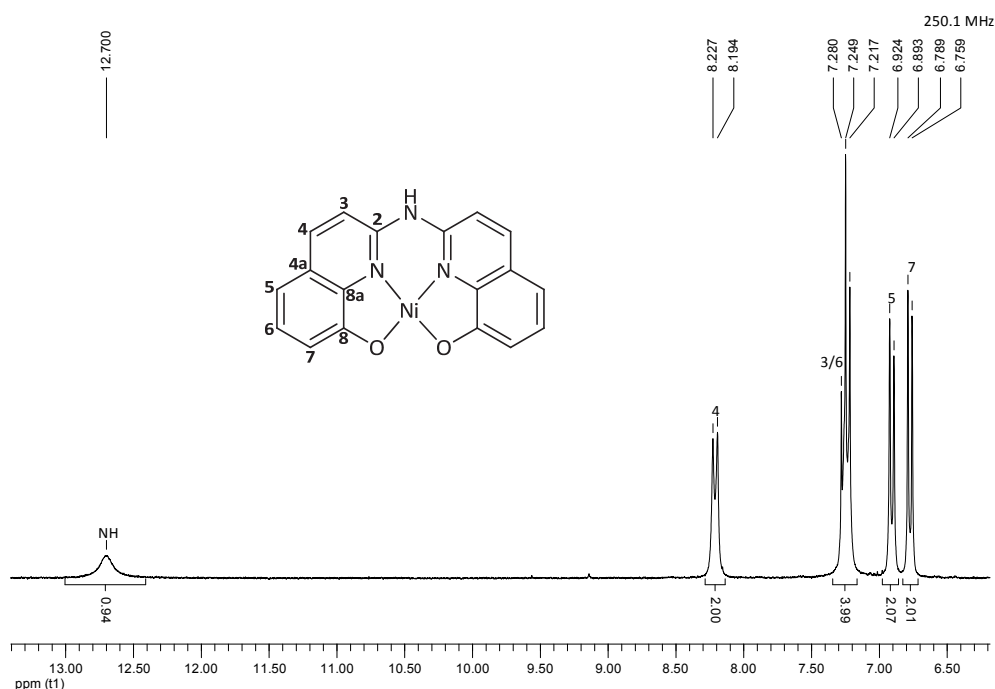
Die weitere Umsetzung der sauber isolierten sekundären Aminoverbindung **13** mit einem zusätzlichen Äquivalent Triflatsalz in Dimethylformamid war nicht erfolgreich. Als Hilfsbase wurden entsprechend der Reaktionsstöchiometrie zwei Äquivalente Triethylamin zugesetzt. Da keine Reaktion stattfand, wurde die Basenmenge auf vier Äquivalente erhöht. Während die erste Reaktion zur Aminoverbindung **13** bei –25 °C fast vollständig ablief, wurde hier auf bis zu 80 °C erhitzt. Weil die Basenstärke von Triethylamin in Acetonitril deutlich höher ist, wurde auch in diesem Lösungsmittel eine Umsetzung bei 80 °C mit vier Äquivalenten Hilfsbase versucht (Tabelle 4.2). Zusätzlich wurde in einer Autoklavenreaktion der Einfluss einer Temperatur von 160 °C und 25 eq Triethylamin auf die Reaktion ermittelt. Insgesamt konnte jedoch bei allen Versuchen nur eine Produktbildung mit einer Ausbeute von weniger als 5% beobachtet werden. Als geringfügig stärkere Base wurde Diazabicycloundecen ohne Erfolg untersucht. Stärkere Basen wie etwa Lithiumorganyle wurden nicht eingesetzt, da hierbei eine Schützung der Alkoholfunktionalitäten erforderlich ist.

Tabelle 4.2: Säurestärke der konjugierten Säure in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$pK_a(H_2O)$	$pK_a(CH_3CN)$	$pK_a(DMF)$	$pK_a(DMSO)$
Triethylamin	10.8 <sup>[351]</sup>	18.7 <sup>[352]</sup>	9.3 <sup>[353]</sup>	9.0 <sup>[352]</sup>
Diazabicycloundecen	12.9 <sup>[354]</sup>	23.9 <sup>[352]</sup>	–	12.0 <sup>[351]</sup>

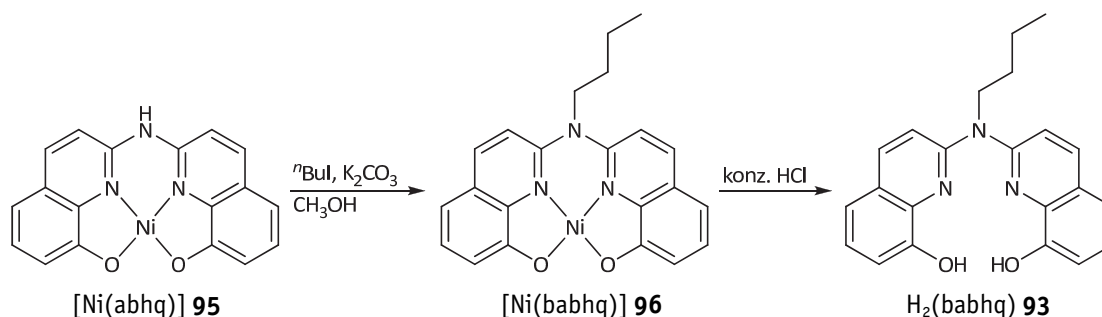
Da der NH-verbrückte Ligand H<sub>2</sub>(abhq) über die eben diskutierte Syntheseroute leicht zugänglich ist, wurde in einem weiteren Ansatz versucht, diesen zu butylieren, um zum Liganden H<sub>2</sub>(babhq) **93** zu gelangen. Der hierbei eingesetzte Ligand wurde von GNEUR aus der eigenen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt. Ähnlich zur Butylierung des kohlenstoffverbrückten Liganden wurden zunächst die Hydroxyfunktionen durch Komplexbildung von Nickel geschützt. Der orange-braune Nickel-Komplex konnte in sehr guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden. Das Proton der Brückenfunktion konnte im Gegensatz zur Literatur<sup>[328]</sup> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 4.21) bei 12.7 ppm als breites Signal

lokalisiert werden. Die aromatischen Protonen wurden sind zudem leicht tieffeldverschoben. Im Vergleich zur Literatur wurde keine zusätzliche Base wie Ammoniak-Lösung zugesetzt, die das Brückenamin deprotonieren könnte.



**Abbildung 4.21:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{abhq})]$  (250 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ).

Im nächsten Schritt folgte der Versuch einer Butylierung mit  $n$ -Butyliodid sowie Kaliumcarbonat in Methanol (Abbildung 4.22). Die Reaktionsmischung wurde zunächst bei Raumtemperatur gerührt, nach drei Stunden wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde abgetrennt und analysiert, wobei sich zeigte, dass die Ausgangsverbindung zurückerhalten wurde. Das butylierte Produkt konnte massenspektroskopisch in geringen Mengen nachgewiesen werden.



**Abbildung 4.22:** Versuchte Darstellung von  $\text{H}_2(\text{babhq})$  über die Butylierung von  $[\text{Ni}(\text{abhq})]$ .

Weitere Versuche zur Darstellung des Liganden könnten über eine Butylierung von  $[\text{Ni}(\text{abhq})]$  mit beispielsweise Dibutylsulfat oder Butyltriflat unternommen werden. Auch die Darstellung über eine Kreuzkupplung scheint möglich zu sein, jedoch muss verhindert

werden, dass der dabei synthetisierte Ligand den Kreuzkupplungskatalysator komplexiert.

#### 4.1.4. H<sub>2</sub>(anthraphen)

H<sub>2</sub>(anthraphen) ist ein neuartiger N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SCHIFF-Basenligand, der in der eigenen Arbeitsgruppe von JACOB entwickelt und untersucht wurde.<sup>[18]</sup> Der Ligand verfügt zusätzlich zu dem ausgedehnten aromatischen System über chinoide Funktionen, sodass er als ein attraktiver redoxaktiver Ligand für diverse metallkomplekxkatalysierte Reaktionen gilt. In verschiedenen Arbeiten<sup>[18, 355]</sup> wurde sowohl die Struktur diskutiert als auch der synthetische Zugang deutlich optimiert, weshalb auf die Darstellung im Folgenden nur sehr kurz eingegangen wird.

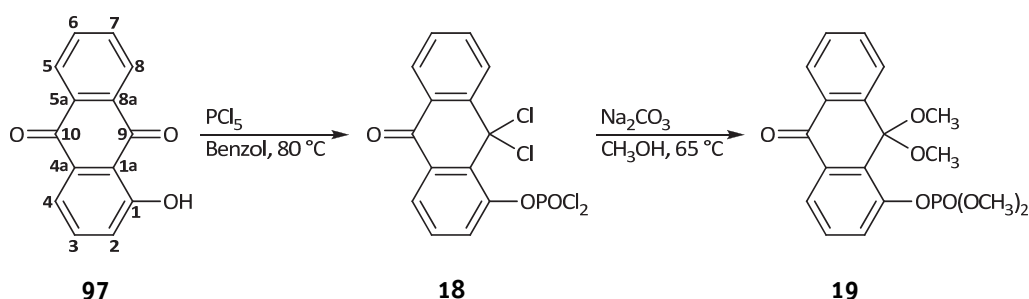


Abbildung 4.23: Selektive Carbonylaktivierung von 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon.

Ausgehend von 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon **97** war zunächst eine selektive Aktivierung der Carbonylgruppe an C9 nötig (Abbildung 4.23). In Anlehnung an die Literatur<sup>[11, 18]</sup> wurde das Edukt dafür mit PCl<sub>5</sub> zum 1-Dichlorophosphoryloxy-9,9-dichloro-10-anthron **18** umgesetzt. Hierfür sind große Mengen Benzol als Lösungsmittel nötig, worauf bei dem mittlerweile optimierten Synthesezugang verzichtet werden kann.<sup>[355-356]</sup> Bereits das Dichloroanthron **18** sollte reaktiv genug für eine Umsetzung mit *ortho*-Phenylendiamin sein, jedoch treten dabei störende Nebenreaktionen mit der Dichlorophosphoryloxyfunktionalität auf. Deshalb folgte die Umsetzung zum Acetal **19**, mit welchem diese Nebenreaktion nicht auftreten.

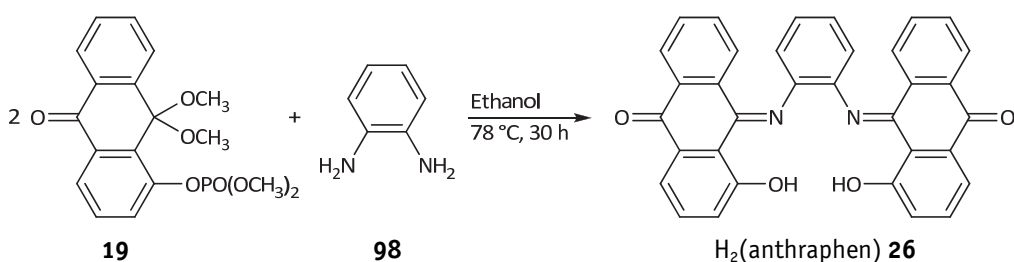


Abbildung 4.24: Darstellung von H<sub>2</sub>(anthraphen).

Aufgrund der Trägheit der Reaktion sollten für die Kondensation mit *ortho*-Phenylen-diamin deutlich verlängerte Reaktionszeiten eingeplant werden (Abbildung 4.24). Sowohl das violette monosubstituierte Produkt als auch der orange-rote Ligand sind in Ethanol schlecht löslich. Erst nach langen Reaktionszeiten ist eine saubere Isolierung von H<sub>2</sub>(anthraphen) möglich.

#### 4.1.5. Chinoide Liganden

##### Chinolin-5,8-dion

Für die oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat wurde das Chinolin-5,8-dion **14** als Redoxligand hergestellt. Nach einer Vorschrift von CHIA *et al.* [357] wurde das käufliche 8-Hydroxychinolin mit frisch hergestelltem FREMYS-Salz (K<sub>2</sub>[ON(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) oxidiert. Anhand verschiedener Farbumschläge war eine Reaktion zu erkennen. Bei der isolierten Substanz handelte es sich jedoch um ein Gemisch aus mehreren Verbindungen, was auf eine unvollständige und unselektive Reaktion schließen ließ.

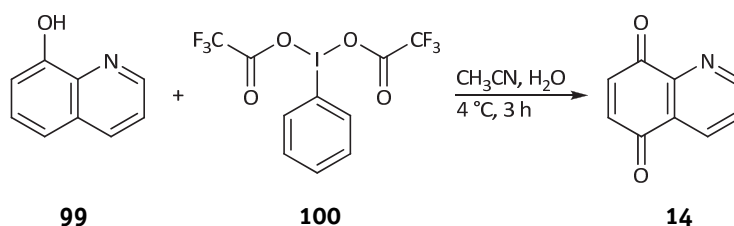
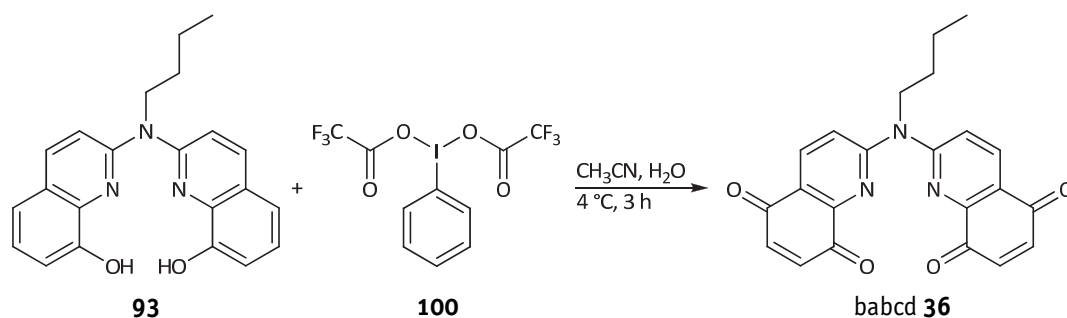
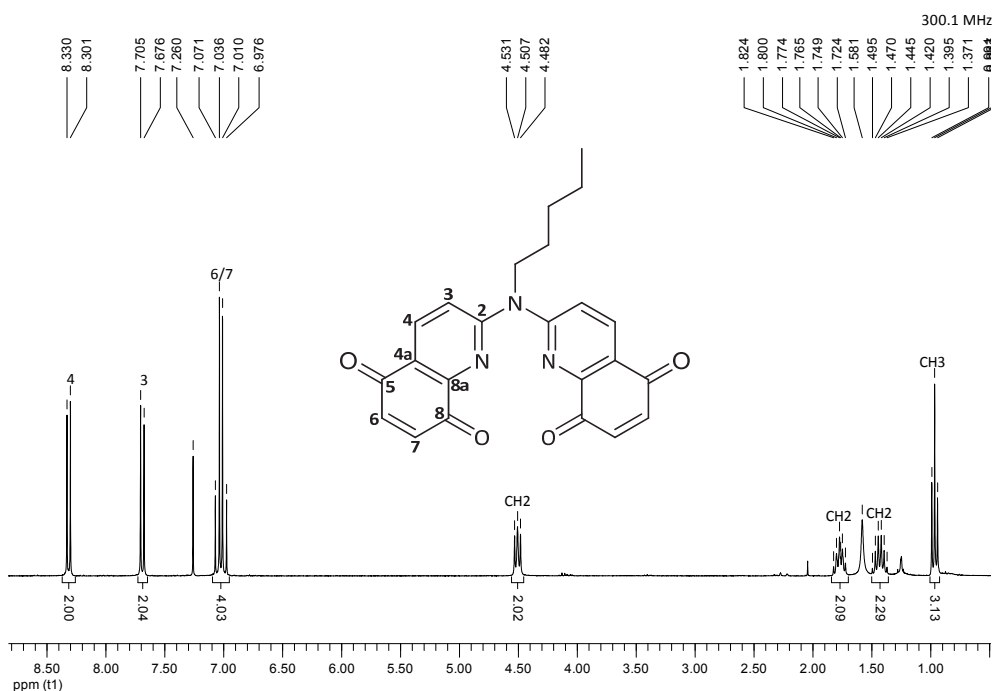


Abbildung 4.25: Darstellung von Chinolin-5,8-dion aus 8-Hydroxychinolin.

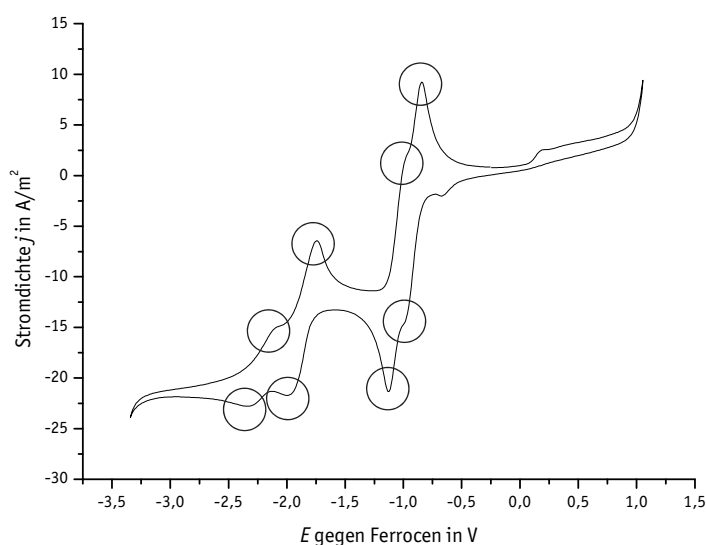
Deshalb wurde mit Bis(trifluoroacetoxy)iodosobenzol **100** ein alternatives Oxidationsmittel eingesetzt. Wie von MORIN *et al.* [7] beschrieben, wurde 8-Hydroxychinolin in Wasser/Acetonitril bei 4 °C mit diesem Reagenz umgesetzt (Abbildung 4.25). Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser wird an Luft über Tage dunkelgrau bis schwarz, weshalb die Literatur auf eine schnelle weitere Umsetzung hinweist. [357] Ein Vorteil der beschriebenen Reaktion liegt in der Bildung von Iodbenzol und Essigsäure als Nebenprodukte, welche sehr gut destillativ abgetrennt werden können.

***n*-Butylamino-bis(chinolin-5,8-dion)****Abbildung 4.26:** Darstellung von *N*-*n*-Butyl-bis(chinolin-5,8-dion) ausgehend von  $\text{H}_2(\text{babhq})$ .

Ebenfalls durch Oxidation mittels Bis(trifluoroacetoxy)iodosobenzol **100** wurde der bisher nicht beschriebene redoxaktive Neutralligand *n*-Butylamino-bis(chinolin-5,8-dion) **36** (kurz babcd) hergestellt, um diesen in der oxidativen Carbonylierung von Phenol einzusetzen. Dafür wurde der käufliche Liganden  $\text{H}_2(\text{babhq})$  **93** analog zur oben beschriebenen Umsetzung unter Kühlung mit dem Oxidationsmittel **100** versetzt und gerührt. Nach Aufarbeitung folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung. Mit einer noch optimierbaren Ausbeute von 45% konnte das Produkt als leuchtend oranger Feststoff erhalten werden. Abbildung 4.27 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der sauberen Verbindung. Im Vergleich zum Edukt  $\text{H}_2(\text{babhq})$  sind die aromatischen Protonen H3 und H4 leicht tieffeldverschoben, was mit der deutlich geringeren Elektronendichte aufgrund der Oxidation zu erklären ist.



Der oxidierte Ligand wurde hergestellt, um bei der palladiumkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat (siehe Abschnitt 3.2) als organischer Redox-Cokatalysator eingesetzt zu werden. Deshalb wurde mit Hilfe einer cyclovoltammetrischen Messung qualitativ geprüft, ob die beiden chinoiden Einheiten reversibel an Reduktions- und Oxidationsprozessen teilnehmen. In Abbildung 4.28 ist das in Dimethylsulfoxid mit  $\text{TBAPF}_6$ <sup>27</sup> als Leitsalz aufgenommene Cyclovoltammogramm gezeigt. Insgesamt konnten zwischen den beiden Umkehrpunkten vier reversible Oxidations- und Reduktionsprozesse festgestellt werden (siehe Kennzeichnungen in Abbildung 4.28).



**Abbildung 4.28:** Cyclovoltammogramm des chinoiden Liganden babcd in DMSO +  $\text{TBAPF}_6$ . Die vier reversiblen Oxidations- und Reduktionsprozesse sind mit Kreisen gekennzeichnet.

Das Cyclovoltammogramm konnte dabei mehrmals reproduzierbar ohne Veränderung durchlaufen werden. Die Redoxpotentiale sind scanratenunabhängig (10, 50 und 100 mV/s), sodass ein ungehinderter Ladungsdurchtritt angenommen werden kann. Der anodische und kathodische Peakstrom eines jeden Redoxprozesses ist betragsgleich und somit liegen vier vollständig reversible Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse vor. Tabelle 4.3 zeigt die ermittelten Oxidations- und Reduktionpotentiale sowie die daraus berechneten Standardpotentiale. Die vier zugehörigen reversiblen Oxidations- und Reduktionsprozesse sind in Abbildung 4.29 schematisch dargestellt.

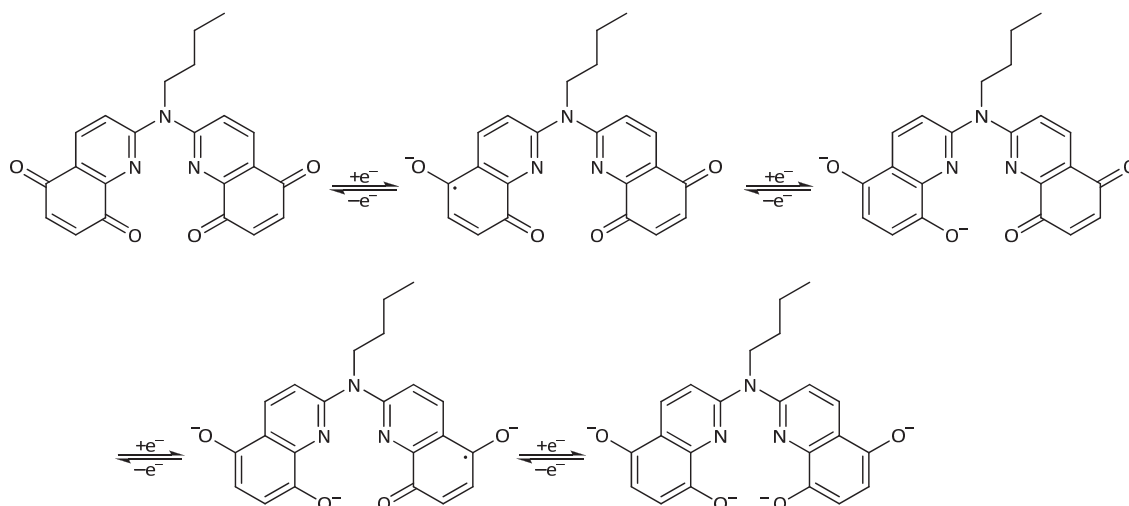
<sup>27</sup> Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat



**Tabelle 4.3:** Die ermittelten Oxidations- und Reduktionspotentiale sowie die daraus berechneten Standardpotentiale.

#	$\varphi_p^a$ in V	$\varphi_p^k$ in V	$E^\circ$ in V
1	-0.844	-0.994	-0.919
2	-0.973	-1.124	-1.049
3	-1.743	-1.993	-1.868
4	-2.083	-2.333	-2.208

$\varphi_p^a, \varphi_p^k$ : anodisches bzw. kathodisches Peakpotential.

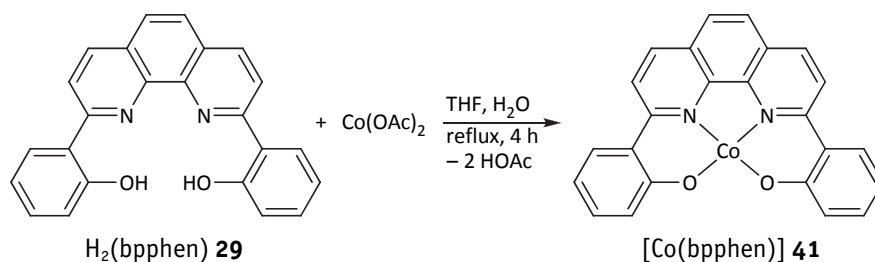


**Abbildung 4.29:** Die vier reversiblen Oxidations- und Reduktionsschritte von babcd.

## 4.2. Komplexsynthesen

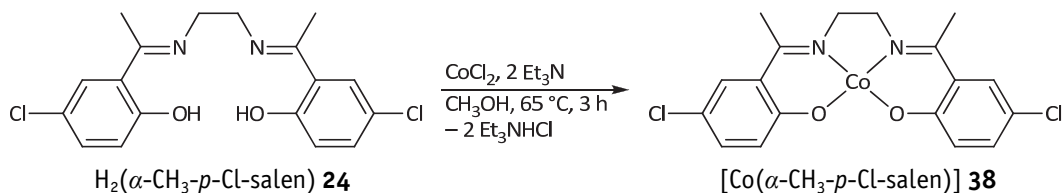
#### 4.2.1. Cobalt(II)-Komplexe

Die meisten dargestellten Liganden wurden dazu verwendet, um Metallkomplexe für die untersuchten Katalysen zu synthetisieren. Für die Cobalt(II)-Komplexe diente entweder Cobaltacetat-tetrahydrat oder Cobaltchlorid-hexahydrat als Cobalt(II)-Quelle (vgl. Abbildung 4.30 bzw. Abbildung 4.31). Für die Synthesen wurde der Ligand meist in absolutem Methanol vorgelegt und  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  als Feststoff im Schutzgasgegenstrom langsam eingerührt. Nach einigen Stunden Erhitzen unter Rückfluss wurde schließlich abgekühlt, wobei der Komplex meist ausfiel und abgetrennt werden konnte. Aber auch Tetrahydrofuran kann als Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei das  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  als wässrige Lösung zugegeben werden sollte. Ausgehend von Cobaltacetat wurden  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  **37**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(o,p\text{-}^t\text{Bu-salen})]$  **39**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salophen})]$  **40**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpphen})]$  **41**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{nbhq})]$  **43** und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tbhq})]$  **44** erfolgreich synthetisiert.



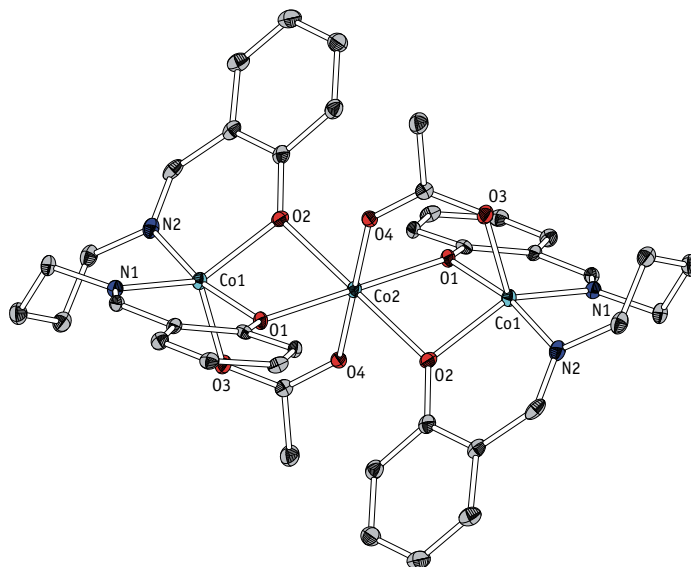
**Abbildung 4.30:** Beispielhafte Darstellung von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpphen})]$  über eine Komplexierungsreaktion.

Wird Cobaltchlorid als Edukt verwendet (Abbildung 4.31), werden zwei Äquivalente Triethylamin als externe Hilfsbase benötigt. Dies ist ausgehend von  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  nicht notwendig, da Cobaltacetat mit  $\text{OAc}^-$  zwei Äquivalente als interne Base enthält. Alle Komplexierungsreaktionen ausgehend von  $\text{CoCl}_2$  wurden in absolutem Methanol durchgeführt. Auf diese Weise wurden die Komplexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$  **38**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{babhq})]$  **42** und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sbhq})]$  **45** hergestellt.



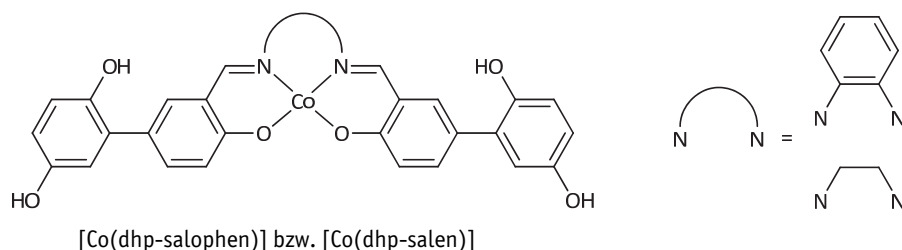
**Abbildung 4.31:** Beispielhafte Komplexierungsreaktion ausgehend von Cobaltchlorid.

Die Verwendung von Cobaltchlorid ist vorzuziehen, da es bei Einsatz von Cobaltacetat unter Umständen zur Bildung eines trinuklearen Komplexes kommen kann, wie eine eigene Struktur zeigt (Abbildung 4.32).<sup>[225]</sup>



**Abbildung 4.32:** Trinuklearer Cobalt(II)-Komplex eines butylenverbrückten Salenliganden.

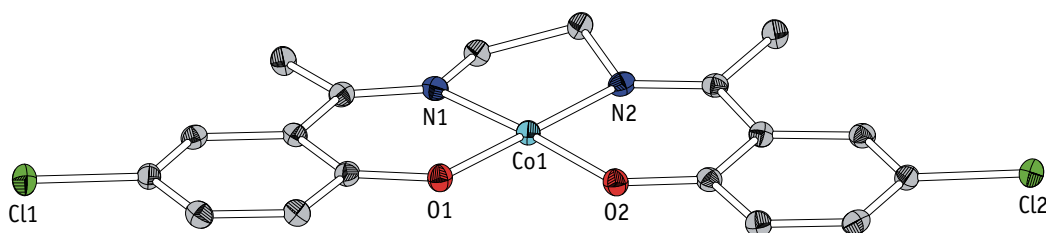
Eine weitere Möglichkeit ist die Darstellung des Metallkomplexes unter Ausnutzen des Templateeffektes. Dies kann beispielsweise zur Synthese von Salenkomplexen angewendet werden, da die Liganden durch eine einfache Kondensationsreaktion aufgebaut werden. Hierfür werden in einer Eintopfsynthese zwei Äquivalente eines Salicylaldehyds zusammen mit einem Äquivalent eines Diamins sowie des Cobaltsalzes in einem Lösungsmittel wie Methanol suspendiert und mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Auf diese Weise wurden der neue Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dhp-salen})]$  **46** sowie der literaturbekannte Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dhp-salophen})]$  **47** hergestellt (Abbildung 4.33).



**Abbildung 4.33:** Cobalt-(Hydrochinon-SCHIFF-Basen)-Hybrid-Komplexe für die oxidative Carbonylierung von Phenol.

## Strukturbestimmungen

Bei Raumtemperatur konnten durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte methanolische Lösung von  $[\text{Co}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$  **38** Einkristalle in Form von kleinen roten Plättchen erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Abbildung 4.34 zeigt die Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$ .



**Abbildung 4.34:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$ .

Das Cobaltatom wird von tetradentaten Liganden leicht verzerrt quadratisch planar umgeben. Im Gegensatz zu vielen anderen Cobalt(II)-Komplexen sind keine weiteren axialen Neutralliganden vorhanden. Im Allgemeinen weisen die Bindungslängen und -winkel keine Besonderheiten auf und sind vergleichbar mit denen von ähnlichen Strukturen des  $[\text{Co}(\text{salen})]$ .<sup>28</sup> Während die Cobalt-Sauerstoff-Abstände im Vergleich zu

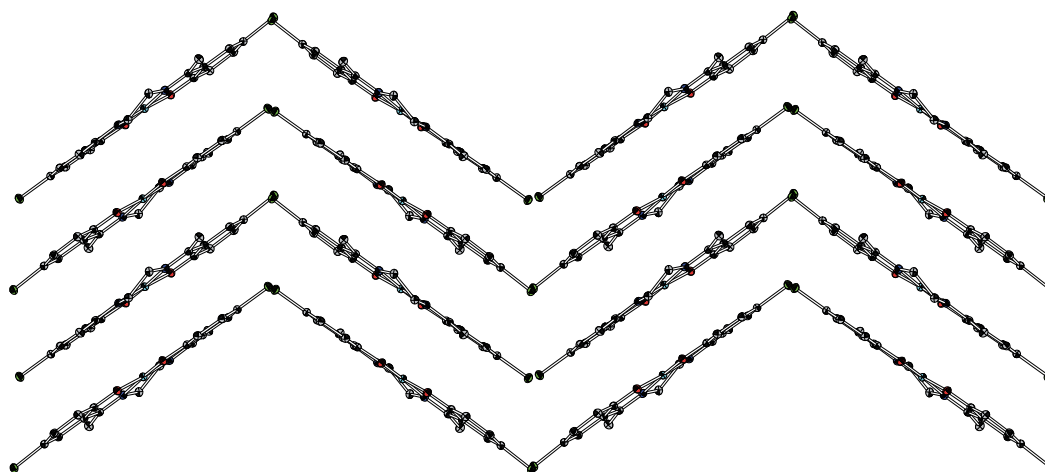
<sup>28</sup> Struktursuche in der *Cambridge Structural Database* (CSD) – Kennung der  $[\text{Co}(\text{salen})]$ -Strukturen: SALECO und VEXLIU.

diesen etwas kürzer sind, sind die Cobalt-Stickstoffbindung minimal länger. Die Ethylen-diaminbrücke weist einen Torsionswinkel (N1–C9–C10–N2) von  $28.6(2)^\circ$  auf, womit dieser zwischen den beiden ermittelten Werten ( $33.4^\circ$  bzw.  $10.8^\circ$ ) für die  $[\text{Co}(\text{salen})]$ -Strukturen liegt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

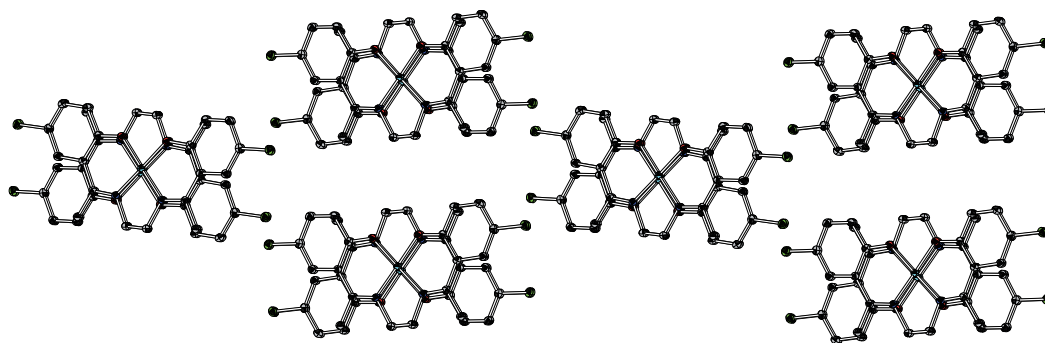
**Tabelle 4.4:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in $^\circ$
Co1–N1	1.876(2)	O1–Co1–O2	84.7(1)
Co1–N2	1.874(2)	O1–Co1–N1	93.2(1)
Co1–O1	1.836(2)	O2–Co1–N2	93.3(1)
Co1–O2	1.833(2)	N1–Co1–N2	89.0(1)
C4–Cl1	1.750(2)	N1–C9–C10–N2	28.6(2)
C15–Cl2	1.757(2)		

Als übergeordnete Struktur können Schichten festgestellt werden, welche ähnlich zu einem Fischgrätmuster zueinander angeordnet sind. Die verschiedenen Schichten schließen dabei einen Winkel von  $70.1^\circ$  ein. Abbildung 4.35 zeigt die fischgrätähnliche Anordnung, während Abbildung 4.36 dieselbe Struktur perspektivisch entlang der a-Achse darstellt. Von Schicht zu Schicht (strangartig) liegen die Komplexe versetzt zueinander übereinander, jeweils um  $180^\circ$  gedreht. Der Abstand zwischen den Komplexmolekülen beträgt dabei  $3.263(2)$  Å.

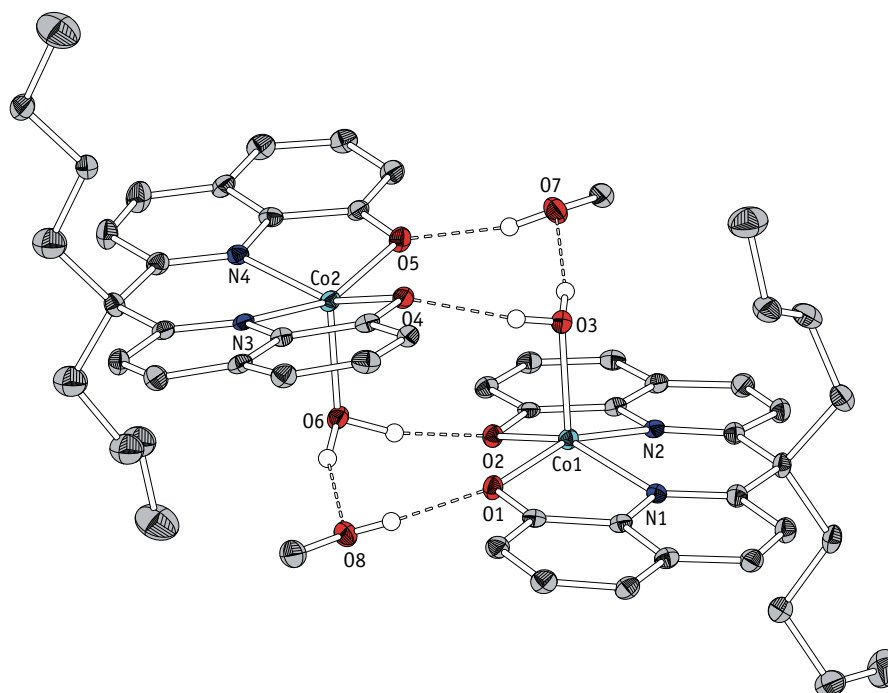


**Abbildung 4.35:** Übergeordnete Struktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$  – perspektivische Darstellung entlang der c-Achse.



**Abbildung 4.36:** Übergeordnete Struktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$  – perspektivische Darstellung entlang der a-Achse.

Auch für den neuen Komplex  $[\text{Co}(\text{nbhq})(\text{H}_2\text{O})]$  konnten in Zusammenarbeit mit JACOB aus der eigenen Arbeitsgruppe Einkristalle in Form von braunen Prismen erhalten werden.<sup>[347]</sup> Die Verbindung mit der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle (Abbildung 4.37). Dabei wurden zwei minimal unterschiedliche Komplexmoleküle je asymmetrischer Einheit gefunden und verfeinert, was in der Fehlordnung einer Butylkette begründet ist. Die Cobaltatome werden quadratisch pyramidal koordiniert, mit den tetradentaten Liganden in den basalen Positionen und je einen Wasserliganden in der apikalen Position. Daher stehen die beiden Cobaltatome oberhalb der jeweiligen Haftatomebene. Co1 ragt  $0.395(1) \text{ \AA}$  aus der gedachten Ebene bestehend aus N1, N2, O1 und O2 heraus, während Co2  $0.417(1) \text{ \AA}$  aus der entsprechenden Ebene bestehend aus N3, N4, O4 und O5 herausragt. Dies führt in Summe zu einem leichten Abknicken der beiden Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden entlang der Cobalt-Brückenkohlenstoff-Achse. Zwischen den Ebenen, die durch die Hydroxychinolineinheiten aufgespannt werden, werden Winkel von  $8.1(1)^\circ$  sowie  $13.3(1)^\circ$  gefunden. Die Bindungslängen zwischen den Haftatomen und den Zentralmetallen weisen keine Besonderheiten auf und sind mit den Bindungslängen von  $[\text{Co}(\text{babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[18]</sup> vergleichbar.



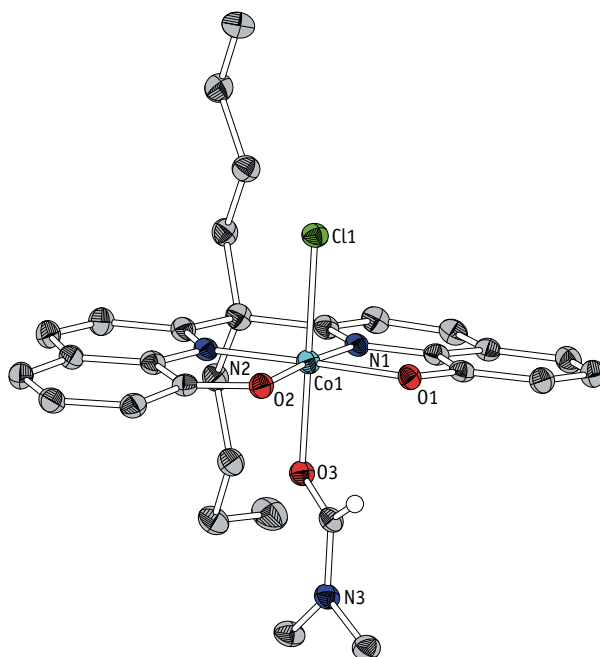
**Abbildung 4.37:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

**Tabelle 4.5:** Ausgewählte Bindungslängen für die Kristallstrukturen  $2 [\text{Co}^{\text{II}}(\text{nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nbhq})\text{Cl}(\text{dmf})]$ .

Bindung/Atome	$2 [\text{Co}^{\text{II}}(\text{nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nbhq})\text{Cl}(\text{dmf})]$
	Länge in Å	Länge in Å
Co1–N1	2.048(3)	1.894(3)
Co2–N3	2.071(3)	–
Co1–N2	2.077(3)	1.902(2)
Co2–N4	2.053(3)	–
Co1–O1	2.008(3)	1.896(2)
Co2–O4	1.986(3)	–
Co1–O2	1.984(3)	1.893(2)
Co2–O5	1.998(3)	–
Co1–Cl1	–	2.226(1)
Co1–O3	2.029(3)	1.957(2)
Co2–O6	2.032(3)	–

Über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückennetzwerk werden Dimere ausgebildet. Die Wasserliganden bilden H-Brücken zum zusätzlichen Lösungsmittelmolekül Methanol ( $\text{O3}–\text{O7} = 2.680(4) \text{ Å}$  bzw.  $\text{O6}–\text{O8} = 2.697(4) \text{ Å}$ ) sowie zu einem Sauerstoffatom des benachbarten Cobaltkomplexes ( $\text{O3}–\text{O4} = 2.669(5) \text{ Å}$  bzw.  $\text{O6}–\text{O2} = 2.588(5) \text{ Å}$ ) aus. Zusätzlich werden H-Brücken von den Methanolmolekülen zu dem jeweiligen anderen Sauerstoffatomen des benachbarten Komplexes gefunden ( $\text{O7}–\text{O5} = 2.644(5) \text{ Å}$  sowie  $\text{O8}–\text{O1} =$

2.624(5) Å). Tabelle 4.5 zeigt ausgewählte Bindungslängen für die eben diskutierte Struktur im Vergleich zum nachfolgend diskutierten Chlorokomplex mit Cobalt in der Oxidationsstufe +III.



**Abbildung 4.38:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{nbhq})\text{Cl}(\text{dmf})]$ .

Das Cobaltatom ist wie für Cobalt(III)-Komplexe üblich oktaedrisch umgeben. Der tetradentate Ligand besetzt mit N1, N2, O1 und O2 die äquatorialen Positionen. In den axialen Positionen wird das Zentralmetall durch den anionischen Chloro-Liganden sowie einen Dimethylformamid-Liganden abgesättigt. Die Bindungslängen und -winkel zwischen N1, N2, O1 und O2 zu Co1 sind unauffällig und sind ähnlich zu den Bindungslängen und -winkel der in Abschnitt 2 diskutierten Cobalt(III)-Strukturen mit einem Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden. Tabelle 4.5 zeigt ausgewählte Bindungslängen im Vergleich zu den Werten der oben diskutierten Cobalt(II)-Struktur mit demselben tetradentaten Liganden. Sowohl die Cobalt-Stickstoff- als auch die Cobalt-Sauerstoff-Bindungen sind für den Cobalt(III)-Komplex etwas kürzer, was durch den kleineren Ionenradius des Cobalts bei höherer Oxidationsstufe erklärt werden kann. Die Bindungslänge zum anionischen Chloroligand entspricht mit 2.226(1) Å in etwa den Werten, welche für Chlorokomplexe verschiedener Cobalt(III)-Salen-Verbindungen gefunden wird.<sup>29</sup> Die Achse O3–Co1–Cl1 steht annähernd ideal senkrecht auf die gedachte Ebene, welche von den Haftatomen N1, N2, O1 und O2 aufgespannt wird.

<sup>29</sup> Struktursuche in der *Cambridge Structural Database (CSD)* des *Cambridge Crystallographic Data Centre*.

### 4.2.2. Palladiumkomplex

Als einziger Edelmetallkomplex wurde das dunkelgrüne  $[\text{Pd}(\text{anthraphen})]$  **92** über eine einfache Komplexierungsreaktion an  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  synthetisiert (Abbildung 4.39), um diesen als Katalysator in der oxidativen Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat (vergleiche Abschnitt 3.2) einzusetzen. Im Gegensatz zu den Komplexierungsreaktionen von Cobalt<sup>II</sup>, Zink<sup>II</sup> oder Chrom<sup>II</sup> verlief diese Umsetzung deutlich schlechter. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des isolierten Feststoffes war aufgrund der Vielzahl an Signalen sehr unübersichtlich. Mit Hilfe des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte ein Ligand-Komplex-Verhältnis von etwa 2:1 ermittelt werden, weshalb eine säulenchromatographische Aufreinigung vorgenommen wurde. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Palladiumkomplexes verblieb jedoch ein Großteil der Verbindung an der Startposition und konnte auch mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht effizient eluiert werden. Daher wurde der auf Kieselgel aufgezugene Rückstand entnommen und mit verschiedenen siedenden Lösungsmitteln extrahiert. Da bei der säulenchromatographischen Aufreinigung tatsächlich nur sehr wenig Ligand zurückerhalten wurde, ist davon auszugehen, dass die schlechte Löslichkeit des Komplexes fälschlicherweise das ursprünglich ermittelte Ligand-Komplex-Verhältnis von etwa 2:1 suggerierte.

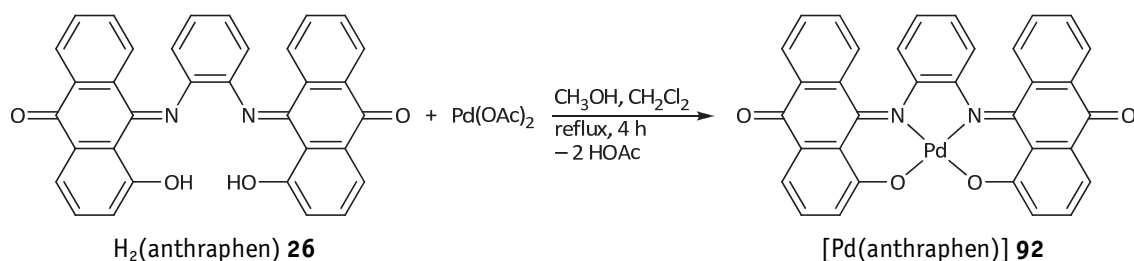


Abbildung 4.39: Darstellung von  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{anthraphen})]$  über eine Komplexierungsreaktion.

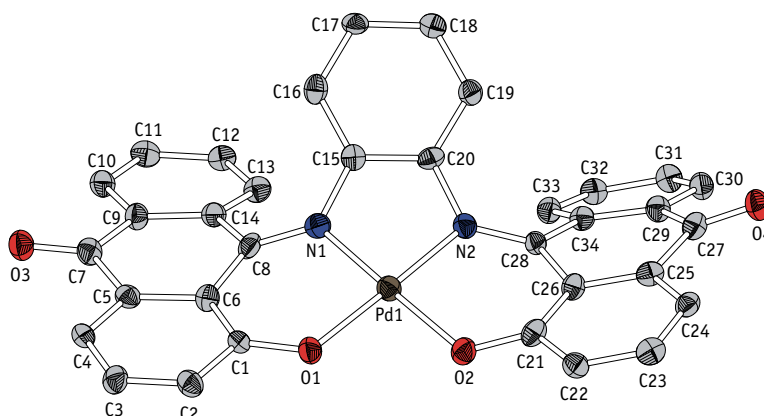


Abbildung 4.40: Kristallstruktur von  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{anthraphen})]\cdot\text{THF}$ . Aus Gründen der Übersicht wurde das zusätzliche Lösungsmittelmolekül Tetrahydrofuran nicht mit abgebildet.



Wegen der geringen Löslichkeit konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pd}(\text{anthraphen})]$  aufgenommen werden. Jedoch konnte das Vorliegen des Komplexes sowohl röntgenographisch als auch massenspektrometrisch bestätigt werden. So wurden bei Raumtemperatur durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung von  $[\text{Pd}(\text{anthraphen})]$  in Tetrahydrofuran Einkristalle in Form von grünen Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten sowie einem THF-Molekül je Elementarzelle. Abbildung 4.40 zeigt die ermittelte Struktur des Palladiumkomplexes. Das zusätzliche, nicht mit abgebildete THF-Lösungsmittelmolekül liegt in Struktur fehlgeordnet vor. Das Palladiumatom wird von den tetradentaten Liganden über O1, O2, N1 und N2 koordiniert und liegt perfekt in dieser quadratisch planaren Haftatomebene.

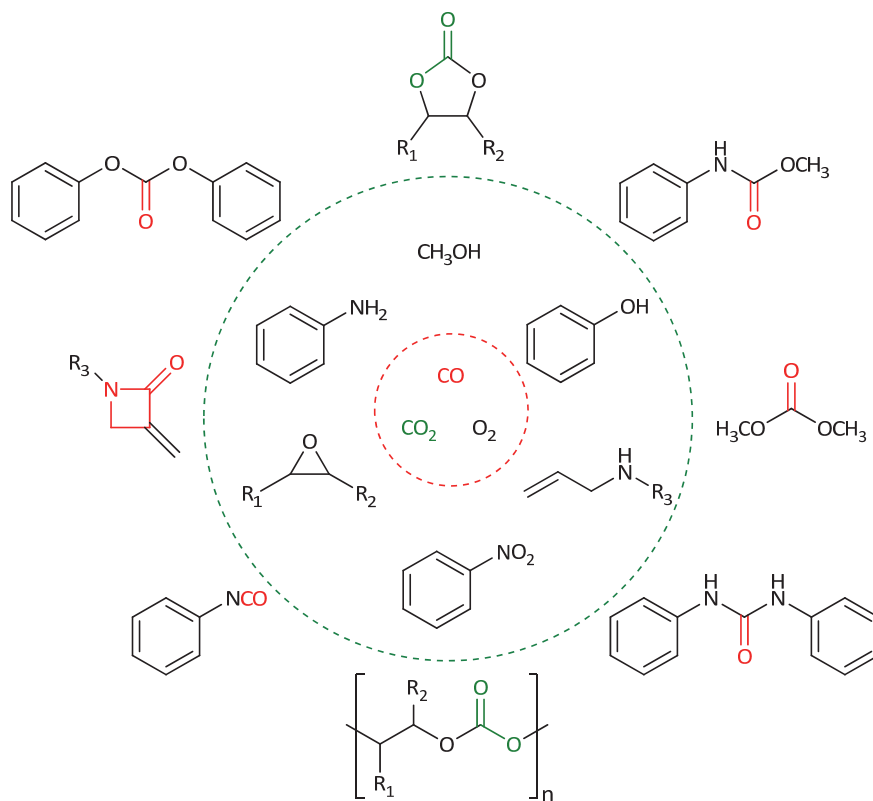
**Tabelle 4.6:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Pd}(\text{anthraphen})]\cdot\text{THF}$ .

Bindung	Länge in Å	Atome	Winkel in °
Pd1–N1	1.966(5)	O1–Pd1–O2	88.7(2)
Pd1–N2	1.973(5)	O1–Pd1–N1	93.1(2)
Pd1–O1	1.968(4)	O2–Pd1–N2	93.7(2)
Pd1–O2	1.980(4)	N1–Pd1–N2	84.4(2)

Aufgrund der sterischen Abstoßung der gebundenen Protonen der Phenylendiamin-Einheit (an C16 sowie C19) sowie der Protonen an den Anthrachinon-Einheiten (an C13 und C33) liegt der Ligand nicht planar in einer Ebene, sondern weist eine sehr starke Verdrillung auf. Dies führt dazu, dass auch die Haftatomebene weder mit den Anthrachinon-Einheiten noch mit dem Phenylring in einer Ebene liegt. Die gedachten Ebenen definiert durch O1, O2, N1, N2 sowie durch C15 bis C20 schließen einen Winkel von  $30.9(2)^\circ$  ein. Die enorme Verdrillung kann zudem mit den beiden unterschiedlich großen Torsionswinkeln von  $24.9(10)^\circ$  für C14–C8–N1–C15 sowie  $30.7(10)^\circ$  für C20–N2–C28–C34 veranschaulicht werden. Aber auch die beiden Anthrachinon-Einheiten sind unterschiedlich stark abgewinkelt. Während die beiden aromatischen Einheiten C1–C6 und C9–C14 einen Winkel von  $12.4(2)^\circ$  einschließen, kann zwischen den beiden anderen aromatischen Einheiten C21–C26 und C29–C34 ein Winkel von  $23.3(2)^\circ$  ermittelt werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 4.6 aufgelistet.

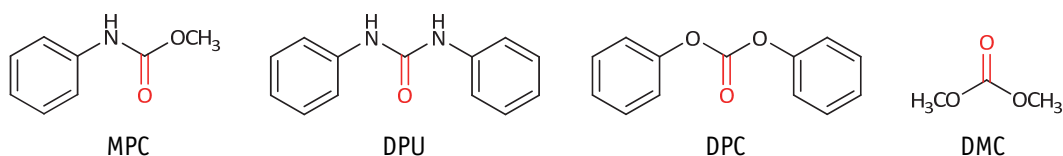


## Zusammenfassung



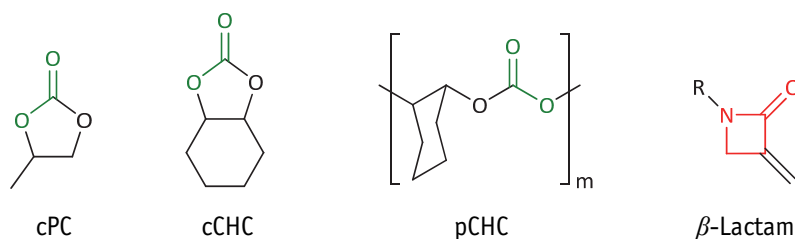
## 5.1. Projektübergreifende Zusammenfassung

Übergeordnetes Thema dieser Arbeit ist die Erforschung von katalytischen Carbonylierungsreaktionen zur nachhaltigen Darstellung von technisch interessanten Kohlen säurederivaten (Abbildung 5.1). Hauptaugenmerk lag dabei auf den mechanistischen Untersuchungen der cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol zu Methyl-*N*-phenylcarbamate (MPC), *N,N'*-Diphenylharnstoff (DPU) sowie Dimethylcarbonat (DMC) (Abbildung 5.1). Aber auch für die verwandte, in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER entwickelte cobaltkatalysierte Redoxcarbonylierung von Anilin, Nitrobenzol und Methanol zu denselben Produkten konnten anhand gezielter Experimente erstmalig zwei plausible Mechanismen aufgestellt werden. Zudem wurde das für die Herstellung von aromatischen Bisphenol-A-basierten Polycarbonaten wichtige Diphenylcarbonat (DPC) über die palladiumkatalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol synthetisiert.



**Abbildung 5.1:** Über Carbonylierungsreaktionen herstellbare technisch interessante Kohlen säurederivate.

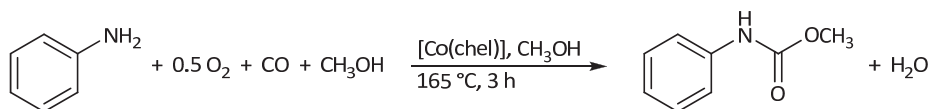
Darüber hinaus wurden für die Herstellung von linearen und zyklischen, aliphatischen Carbonaten neuartige Katalysatoren dargestellt und charakterisiert. Mit diesen gelang eine effiziente Synthese von zyklischem Propylencarbonat (cPC) und Cyclohexencarbonat (cCHC) sowie linearem Polycyclohexencarbonat (pCHC) über katalytische Carboxylierung von Epoxiden (Abbildung 5.2). Abseits der Kohlen säurederivate wurde der Versuch unternommen, eine katalytische Darstellung von  $\beta$ -Lactamen (Abbildung 5.2) über die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Allylaminen und einer anschließenden radikalischen Zyklisierung zu entwickeln.



**Abbildung 5.2:** Zyklische und lineare Carbonate cPC, cCHC und pCHC sowie ein  $\beta$ -Lactam als Beispiel.

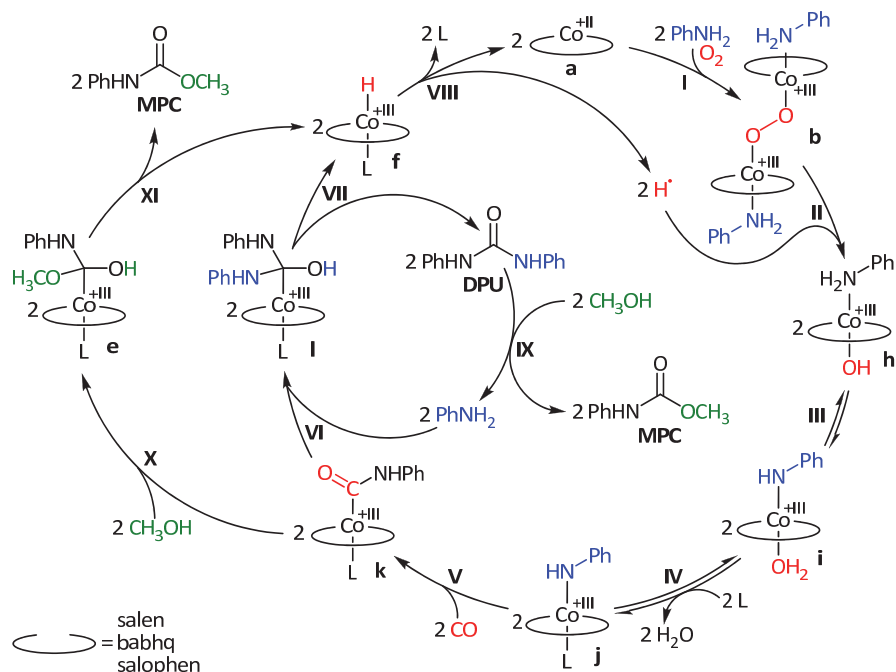
Die nachfolgenden Abschnitte geben einen zusammenfassenden Überblick über die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit. Für einen detaillierten Einblick sei deshalb auf die jeweiligen Abschnitte und ausführlicheren Zusammenfassungen verwiesen.

## Mechanistische Untersuchungen zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol (Abschnitt 2)

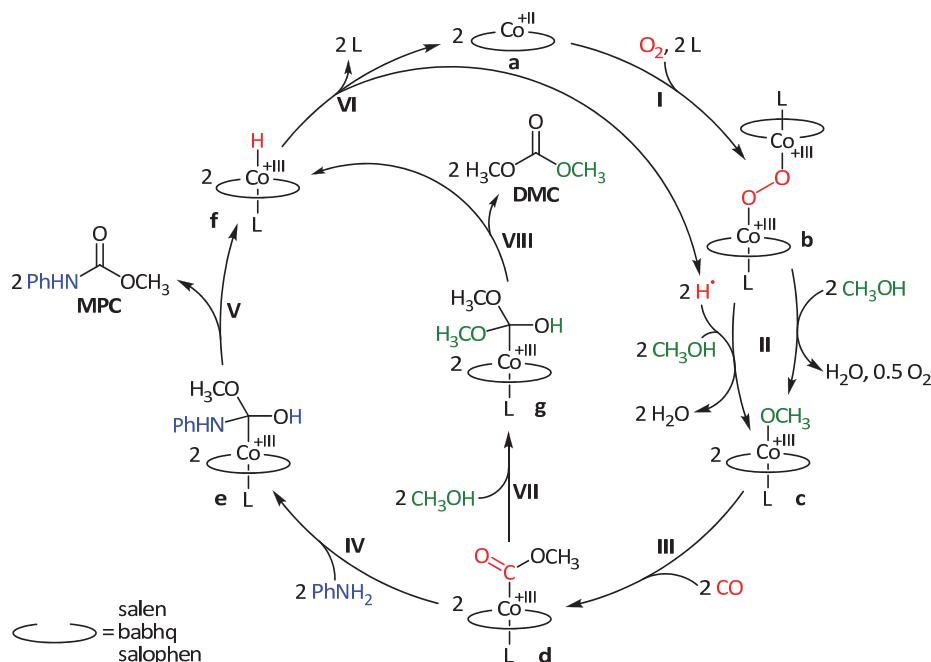


**Abbildung 5.3:** Cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol (chel =  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Chelatligand).

Während die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol (Abbildung 5.3) hinsichtlich der Bedingungen und notwendigen Katalysatoreigenschaften umfangreich erforscht wurde, war bezüglich der mechanistischen Vorstellung zu Beginn dieser Arbeit wenig bekannt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde daher der Mechanismus dieser cobaltkatalysierten oxidativen Carbonylierung intensiv untersucht. Hierfür wurden erstmalig die wichtigsten Reaktionsintermediate isoliert oder gezielt synthetisiert und strukturell charakterisiert. In weiteren Experimenten wurden die Katalysatoren und deren Folgeprodukte auf Ihre Reaktivität gegenüber den Edukten Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Anilin und Methanol geprüft. Durch diese Teilreaktionen konnte der Anilinaktivierungspfad (Abbildung 5.4) als der kinetisch bevorzugte und der Methanolaktivierungspfad (Abbildung 5.5) als der nachrangige eingestuft werden. Die wichtigsten Aussagen und Schlussfolgerungen zu beiden Aktivierungswegen sind im Folgenden zusammengefasst aufgeführt. Die Methanolaktivierungsrouten ist vor allem für die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Methanol zum Carbonat DMC relevant.

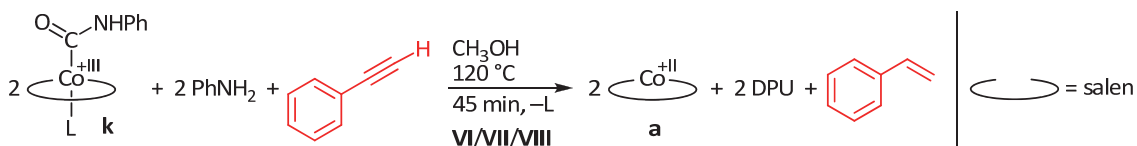


**Abbildung 5.4:** Anilinaktivierungsroute: Katalysezyklus für die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol über die Sauerstoff- und Anilinaktivierung an Cobalt<sup>2+/3+</sup>.



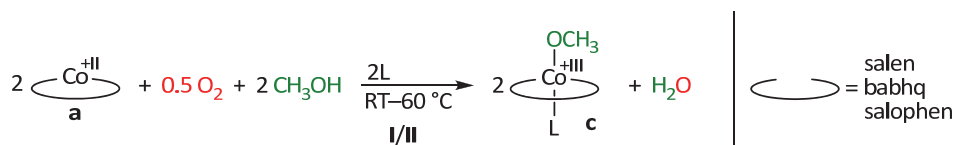
**Abbildung 5.5:** Methanolaktivierungsroute: Katalysezyklus für die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol über die Sauerstoff- und Methanolaktivierung an Cobalt<sup>2+/3+</sup>.

Der eigentlichen Anilin- als auch Methanolaktivierung vorgelagert ist die reduktive Sauerstoff-Aktivierung durch zwei Cobalt(II)-Zentren **a** (jeweils Schritt I). Eine Kernthese der in dieser Arbeit erstmalig postulierten Mechanismen ist die reduktive Spaltung der O-O-Bindung des  $\mu$ -Peroxokomplexes **b** durch zwei Wasserstoffatome (jeweils Schritt II). Letztere stammen aus dem Zerfall eines instabilen, über eine  $\beta$ -H-Eliminierung aus **l** bzw. **e** gebildeten Cobalt(III)-Hydridintermediates **f**. Hinweise auf Wasserstoffradikale oder eine metallkomplexaktivierte Form von Wasserstoff lieferten eine Hydrierung von Phenylacetylen (Abbildung 5.6), ein chemischer Wasserstoffnachweis über eine Farbreaktion zu Molybdänblau sowie ein gaschromatographischer H<sub>2</sub>-Nachweis (Nachweise siehe Abschnitt 2.2.5). Wichtig ist dabei die Beobachtung, dass diese Hydrieräquivalente während der katalytischen oxidativen Carbonylierung nicht mit Phenylacetylen abgefangen werden können, da die O-O-Bindung des erneut gebildeten  $\mu$ -Peroxokomplexes **b** der bessere H-Akzeptor ist.



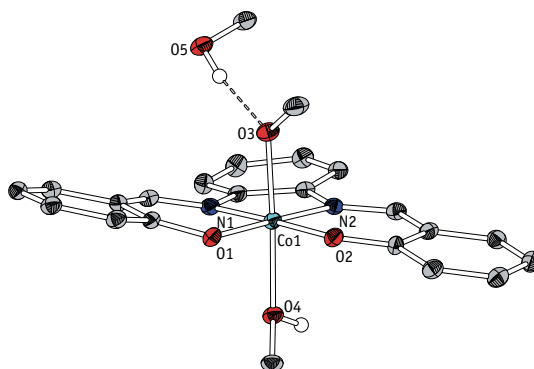
**Abbildung 5.6:** Nukleophiler Angriff von Anilin auf [Co(salen)C(O)NPh] **k** in Gegenwart von Phenylacetylen. In einer katalytischen oxidativen Carbonylierung können die Hydrieräquivalente dagegen nicht mit Phenylacetylen abgefangen werden, da die O-O-Bindung des  $\mu$ -Peroxokomplexes **b** der bessere H-Akzeptor ist.

## - Methanolaktivierungspfad -



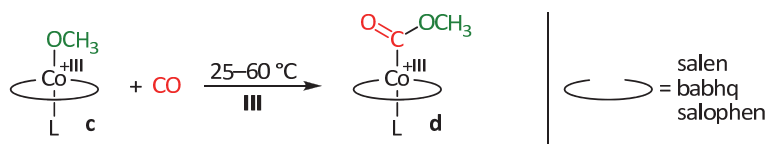
**Abbildung 5.7:** Darstellung der Methoxykomplexe über die Oxidation mit molekularem Sauerstoff.

In Übereinstimmung mit der Literatur liefert die Umsetzung des Cobalt(II)-Katalysators **a** mit Methanol in Gegenwart von Sauerstoff einen Cobalt(III)-Methoxykomplex **c** (Abbildung 5.7), wobei intermediär eine  $\mu$ -Peroxospezies **b** durchlaufen wird. Zwei synthetisierte Cobalt(III)-Methoxykomplexe konnten in Form einer Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, wovon eine Struktur in Abbildung 5.8 stellvertretend gezeigt ist (vgl. Abschnitt 2.1.1).



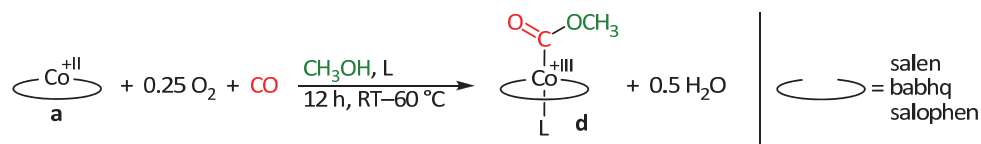
**Abbildung 5.8:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

In Gegenwart von Kohlenmonoxid werden die hydrolyseempfindlichen Methoxykomplexe **c** sofort unter Bildung der stabileren Methoxycarbonylspezies **d** aufgrund der irreversiblen CO-Insertion in die Cobalt-Sauerstoffbindung abgefangen (Abbildung 5.9).



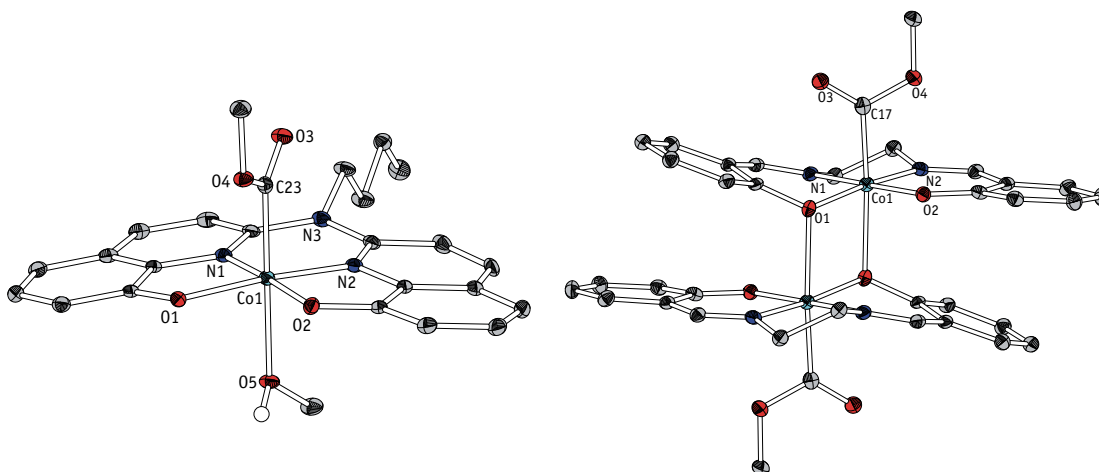
**Abbildung 5.9:** Bildung eines Methoxycarbonylkomplexes **d** über die CO-Insertion in die Cobalt-Sauerstoff-Bindung einer Methoxyverbindung **c** gemäß Schritt **III** des Methanolaktivierungszyklus.

Auf diesem Wege, aber vor allem auch über die Kombination der beiden Reaktionsschritte (Oxidation zum Methoxykomplex **c** und Insertion von Kohlenmonoxid) zu einer Eintopfreaktion (Abbildung 5.10), gelang die Synthese von zwei neuen und zwei bekannten Methoxycarbonylverbindungen **d** auf sehr effiziente und selektive Art und Weise.



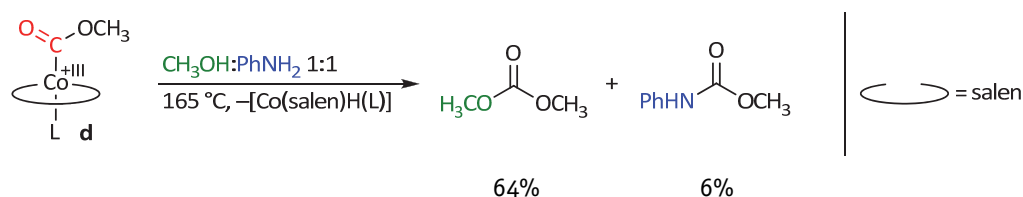
**Abbildung 5.10:** Darstellung der Methoxycarbonylkomplexe **d** unter katalysenahen Bedingungen im Autoklaven.

Alle isolierten Methoxycarbonylverbindungen **d** konnten erstmalig umfassend analysiert, drei von diesen auch strukturell charakterisiert werden. Stellvertretend hierfür sind in Abbildung 5.11 zwei Strukturen abgebildet (vgl. Abschnitt 2.1.2).



**Abbildung 5.11:** Struktur von  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (links; zur besseren Übersicht ist das zusätzliche Lösungsmittelmolekül nicht mit abgebildet) und  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2$  (rechts).

Eine Konkurrenzreaktion des Methoxycarbonylkomplexes **d** mit äquimolaren Mengen Anilin und Methanol (vgl. Schritte **IV** und **VII** in Abbildung 5.5) zeigte, dass das Carbonat DMC und nicht das Carbamat MPC als Hauptprodukt gebildet wird (Abbildung 5.12; vgl. hierzu auch Abschnitt 2.1.3).



**Abbildung 5.12:** Konkurrenzexperiment für die Umsetzung des Methoxycarbonylintermediats mit Methanol und Anilin.

Da zudem mit weiteren Experimenten belegt wurde, dass der Methoxycarbonylkomplex **d** mit Anilin nicht zum Carbamoylintermediat **k** reagiert und darüber hinaus der Weg der Methanolaktivierung das Auftreten des Harnstoffs DPU als Katalyse-Hauptprodukt nicht erklärt, kann der Methanolaktivierungspfad als primärer Weg ausgeschlossen werden. Daher ist die Methoxycarbonylspezies **d** kein bevorzugt gebildetes Intermediat der oxidativen Carbonylierung von Anilin zu MPC.

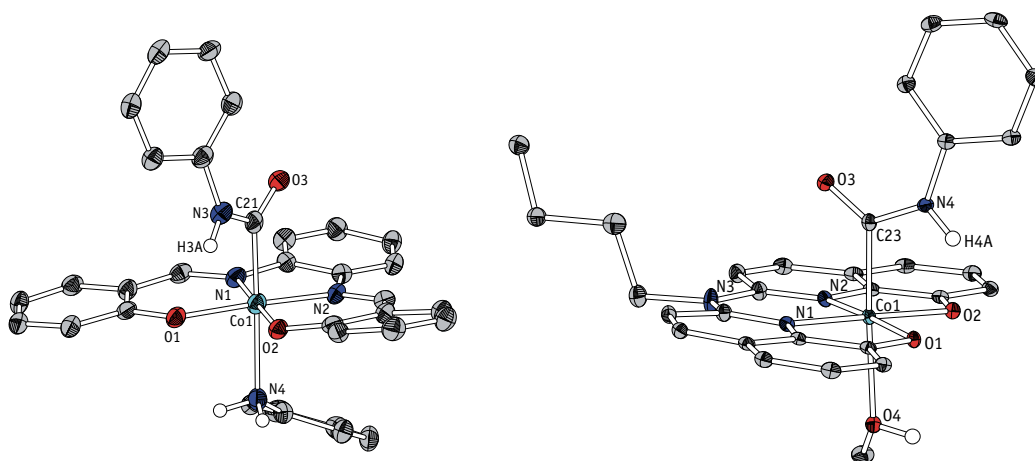




Dennoch ist das über die Methanolaktivierungsrouten gebildete Methylierungsmittel DMC verantwortlich für das in geringen Mengen gebildete Nebenprodukt *N*-Methylanilin (Gleichung 49), wie eigene Experimente zeigten. Dabei dürfte diese Nebenreaktion zunehmend in den Vordergrund treten, wenn im Batch-Betrieb die Reaktionsmischung mit fortschreitender Dauer an Anilin verarmt und in Folge dessen vermehrt DMC gebildet wird.

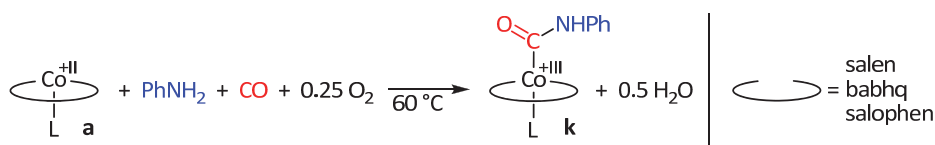
### – Anilinaktivierungspfad –

Erstmalig konnte ein bislang nur postuliertes Schlüsselintermediat, der Carbamoylkomplex **k**, für vier verschiedene Cobalt-Katalysatoren isoliert, strukturell charakterisiert und verschiedene Modellreaktionen damit eruiert werden. Stellvertretend sind in Abbildung 5.13 die Strukturen zweier Carbamoylkomplexe **k** dargestellt (vgl. Abschnitt 2.2.3).



**Abbildung 5.13:** Struktur von [Co(salophen)C(O)NHPh(PhNH<sub>2</sub>)] (links) und [Co(babhq)C(O)NHPh(CH<sub>3</sub>OH)] (rechts).

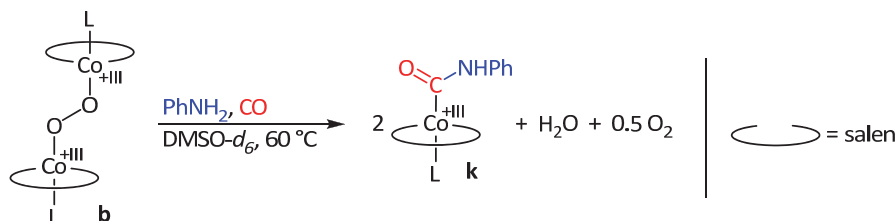
Dabei gelang die Synthese der Carbamoylkomplexe **k** unter katalysenahen Bedingungen im Autoklaven ausgehend vom Startkomplex **a**, dem Substrat Anilin sowie den gasförmigen Reaktanden Sauerstoff und Kohlenmonoxid (Abbildung 5.14).



**Abbildung 5.14:** Synthese der Carbamoylkomplexe **k** unter katalyseähnlichen Bedingungen.

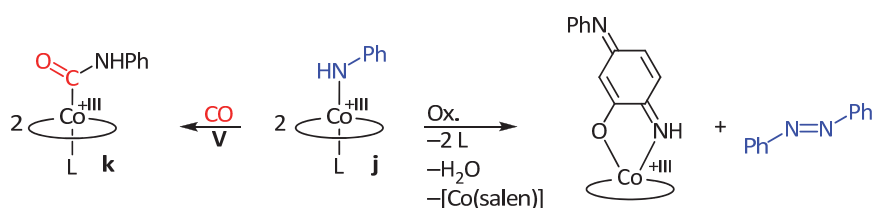
Ebenso konnte in mehreren Experimenten unter sauerstofffreier CO-Atmosphäre gezeigt werden, dass der Carbamoylkomplex **k** durch Umsetzung eines Peroxokomplexes **b** mit Anilin und Kohlenmonoxid gebildet wird (Abbildung 5.15). Hierbei gilt zu beachten, dass

bei diesem Versuch keine Reduktionsäquivalente in Form von Wasserstoffatomen, wie dies in der Katalyse der Fall ist, vorhanden waren.



**Abbildung 5.15:** Umsetzung diverser  $\mu$ -Peroxoverbindungen **b** mit Anilin und Kohlenmonoxid. Der formal freigesetzte Sauerstoff wurde nicht nachgewiesen.

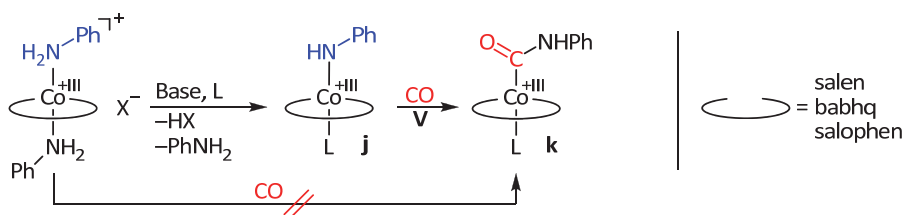
Eine Isolierung der intermediären Anilidokomplexe **i** bzw. **j** ausgehend von einem  $\mu$ -Per-oxokomplex **b** und Anilin gelang dagegen nicht. Vielmehr werden verschiedene Produkte der oxidativen Kupplung von zwei Anilin-Einheiten erhalten, wenn die reaktive Anilido-spezies **j** nicht mit Kohlenmonoxid zum stabileren Carbamoylkomplex **k** abgefangen wird (Abbildung 5.16).



**Abbildung 5.16:** Abfangen des reaktiven Anilidokomplexes durch Insertion von Kohlenmonoxid in die Co-N-Bindung (links) und zwei Möglichkeiten der oxidativen Kupplung der Anilidoreste zu nachgewiesenen Nebenprodukten (rechts).

Auch die hohe Nukleophilie der Anilidoverbindung **j** erschwert eine Reinisolierung dieses Intermediates. Neben einer Aminolyse des Salophen-Liganden konnte an einem SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> Anion eine nukleophile Substitution eines Fluoridliganden durch PhNH<sup>-</sup> beobachtet werden (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Dennoch gibt es deutliche Hinweise auf die Existenz einer Anilidoverbindung **j**. So konnte in zwei Experimenten gezeigt werden, dass eine CO-Insertion in eine Co-N-Bindung eines kationischen Bis-anilinokomplexes nur in Gegenwart einer Brønsted-Base stattfindet (Abbildung 5.17). Dadurch konnte Schritt **V** im Wesentlichen bestätigt werden.



**Abbildung 5.17:** Versuchte Darstellung eines Anilidokomplexes ausgehend von einem kationischen Bis-anilinokomplex.

Mit Konkurrenzreaktionen zwischen Methanol und Anilin mit den Cobalt(II)-Startkomplexen **a** wurde zudem belegt (Abbildung 5.18), dass bevorzugt die Carbamoylverbindungen **k** und nicht die entsprechenden Methoxycarbonylspezies **d** gebildet werden und damit die Anilinaktivierungsroute der dominanter Katalysepfad ist (vgl. Abschnitt 2.2.3).

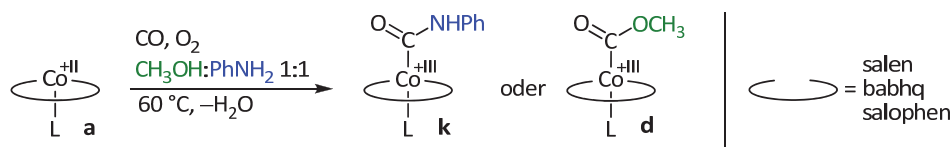


Abbildung 5.18: Konkurrenzexperiment für die Substrate Methanol und Anilin.

Mit Konkurrenzexperimenten konnte weiterhin bewiesen werden, dass die Methanolyse des Carbamoylkomplexes **k** (Schritte **X** und **XI**) extrem langsam im Vergleich zur Aminolyse mit Anilin erfolgt (Schritte **VI** und **VII**) (vgl. Abschnitt 2.2.4).

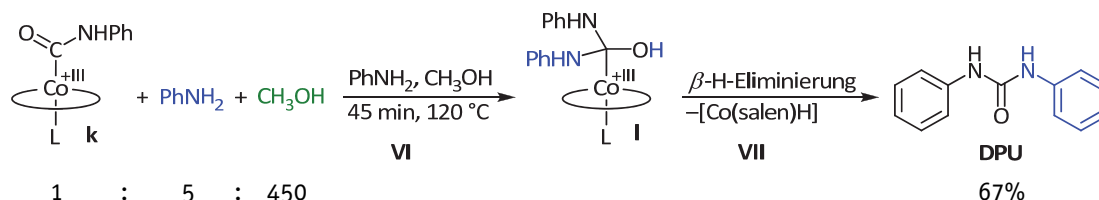


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs von Anilin auf  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$ . Analog hierzu verläuft die Methanolyse von **k** zum Urethan MPC bei Abwesenheit von Anilin.

Somit wird das Katalyseprodukt MPC in erster Linie durch Methanolyse des in der Katalyse kinetisch bevorzugt entstehenden Harnstoffs DPU gebildet (Schritt **IX**; vgl. Abbildung 5.20). Diese Gleichgewichtsreaktion wird aufgrund eines Überschusses an Methanol, der hohen Katalysertemperatur (endotherme Methanolyse) und aufgrund des kontinuierlichen Verbrauches des bei der Methanolyse freigesetzten Anilins auf die Produktseite verschoben.

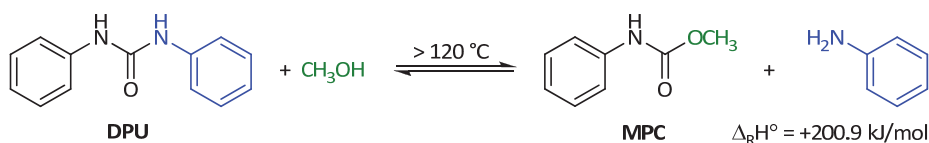
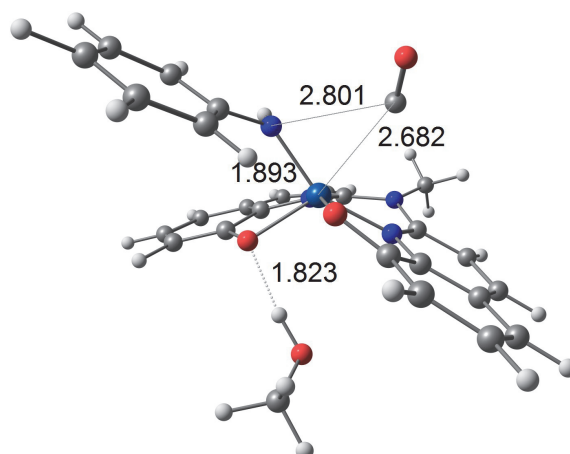


Abbildung 5.20: Solvolyse von *N,N'*-Diphenylharnstoff zu Methyl-*N*-phenylcarbammat.

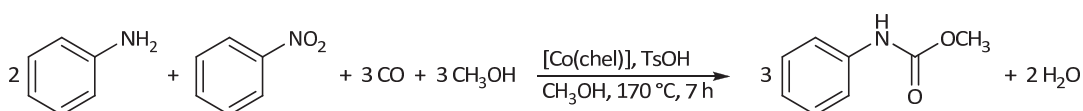
Modellreaktionen zeigten, dass der intermediär auftretende Harnstoff bei der Aminolyse des Carbamoylkomplexes **k** freigesetzt wird (Abbildung 5.19; vgl. Abschnitt 2.2.4). Hierbei wird über eine  $\beta$ -H-Eliminierung von **l** auch der instabile Hydridokomplex **f** gebildet, der die nötigen Reduktionsäquivalente für die eingangs beschriebene Spaltung der  $\mu$ -Peroxyverbindung **b** liefert.



**Abbildung 5.21:** Berechneter Übergangszustand für die CO-Insertionsreaktion zum Carbamoylkomplex (TONNER).

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen (TONNER; Abschnitt 2.2.3) gelang die Aufklärung der CO-Insertion in die Cobalt-Stickstoffbindung eines 18 VE-Anilidokomplexes **j**. Dabei konnte ein von der klassischen 1,1-*migratory insertion* abweichender Mechanismus gefunden werden: Eine Insertion unter Vermeidung eines Carbonylkomplex-Intermediates. Die für die konzertierte Insertionsreaktion notwendigen *cis*-ständigen Koordinationsstellen werden durch eine Verdrillung der tetradentaten Chelatliganden zur Verfügung gestellt. Ein zugehöriger Übergangszustand für die beschriebene Insertion konnte sowohl für die Anilin- (Abbildung 5.21) als auch für die Methanolaktivierungsrouten gefunden werden. Da die CO-Insertion ausgehend von oktaedrischen, elektronisch und koordinativ abgesättigten 18 VE-Komplexen stattfindet, muss mit Eintreten des Kohlenmonoxids der axial gebundene Neutralligand die Koordinationssphäre des Cobalts verlassen. Dieser Ligand verbleibt jedoch in räumlicher Nähe über eine H-Brücke zum Chelatliganden gebunden.

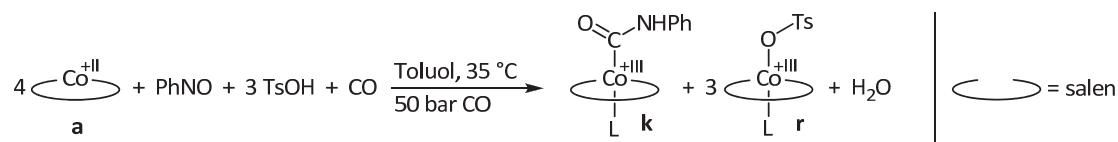
### Mechanistische Untersuchungen zur Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol (Abschnitt 3.1)



**Abbildung 5.22:** Cobaltkatalysierte Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Methanol gemäß Gleichung 4 und mit  $\text{chel} = \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Chelatligand.

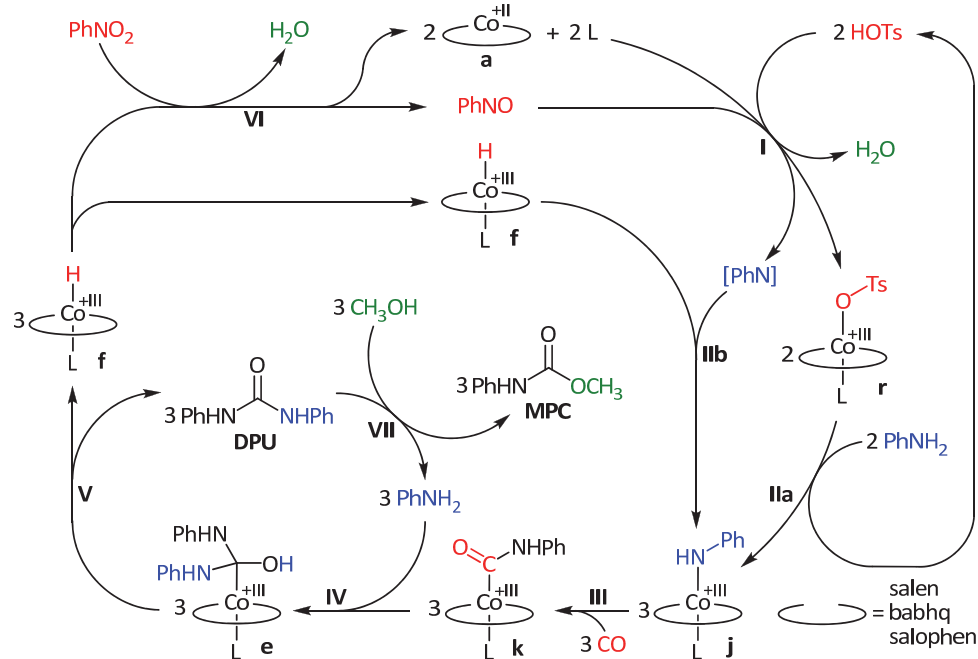
Auch die cobaltkatalysierte Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin wurde erfolgreich untersucht (Abbildung 5.22). Aufgrund der durchgeführten Experimente ist es gelungen, erste Einblicke in den ablaufenden Mechanismus der Redoxcarbonylierung zu erhalten. Auf Basis der Befunde konnten erstmalig zwei plausible Mechanismen – einer auf Basis einer primären Nitrobenzolkativierung, der andere auf Basis einer Nitroso-benzolkativierung – aufgestellt werden. Bei beiden stellte der experimentell nachge-

wiesene Carbamoylkomplex **k** ähnlich wie bei der oxidativen Carbonylierung von Anilin das Schlüsselintermediat dar (Abschnitt 3.1). Zwar gelang unter katalysenahen Bedingungen eine Darstellung der Methoxycarbonylverbindung **d**, jedoch konnte auch hier mit Hilfe eines Konkurrenzexperimentes belegt werden, dass der Carbamoylkomplex **k** bei Anwesenheit von Anilin bevorzugt gebildet wird. Die GC-Untersuchungen zeigten, dass Nitrosobenzol intermediär gebildet wird, letzteres wird jedoch nur in Gegenwart eines sauren Cokatalysators wie TsOH weiter reduziert (Abbildung 5.23).



**Abbildung 5.23:** Reduktive Carbonylierung von Nitrosobenzol zum Carbamoylkomplex **k**.

Stellvertretend wird an dieser Stelle der postulierte Mechanismus auf Basis der primären Aktivierung von Nitrosobenzol kurz zusammengefasst:



**Abbildung 5.24:** Postulierter Katalysezyklus für die cobaltkomplexxatalysierte Redoxcarbonylierung nach dem Nitrosobenzolaktivierungsweg – Nitrosobenzol, gebildet über die Reduktion von Nitrobenzol durch zwei Äquivalente Hydridokomplex **f**, wird über zwei Cobalt(II)-Reduktionsäquivalente **a** sowie zwei Äquivalente des Cokatalysators TsOH weiter zum komplexstabilisierten Nitren reduziert.

Schritt **I** beschreibt die Bildung von zwei Äquivalenten Tosylatkomplex **r** und einem Äquivalent eines komplexstabilisierten Phenylnitrens als Intermediat aus der Reduktion von Nitrosobenzol. Die notwendigen Reduktionsäquivalente liefern zwei Cobalt(II)-Komplexe **a**, die eine Sauerstoffabstraktion an dem im Vergleich zu PhNO<sub>2</sub> deutlich reaktiveren PhNO einleiten. In Gegenwart von zwei Äquivalenten des Cokatalysators *p*-Toluol-

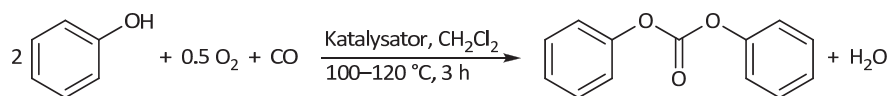
sulfonsäure entsteht nicht eine Co(III)–O–Co(III)-Spezies, sondern zwei Äquivalente des Tosylatkomplexes **r** als Solvolyseprodukt. Das komplexstabilisierte Nitren wird formal durch Insertion in die Co–H-Bindung eines Hydridokomplexes **f**, welcher aus der Aminolyse eines Carbamoylkomplexes **k** (Schritte **IV** und **V**) stammt, abgefangen. Es bildet sich ein Anilidokomplex **j** (Schritt **IIb**). Tatsächlich stellen die ersten Schritte eine komplizierte, nicht eindeutig nachweisbare Reaktionskaskade mit vielen Variablen dar. So ist der Cokatalysator TsOH für Schritt **I** nicht zwingend notwendig, jedoch wird die PhNO-Aktivierung durch die Anwesenheit der starken Säure wesentlich beschleunigt. Anstatt der Säure ROH (R = Ts) können aber auch andere Säuren wie Wasser (R = H) oder Methanol (R = CH<sub>3</sub>) – wenngleich deutlich langsamer – die Bildung eines zur Aminolyse befähigten Cobalt(III)-Komplexes ausgehend von Nitrosobenzol und Cobalt(II) einleiten. In Schritt **IIa** werden die im ersten Schritt gebildeten Tosylatkomplexe **r** mit Anilin in zwei weitere Äquivalente des Anilidokomplexes **j** überführt. Die insgesamt drei Äquivalente des reaktiven Amidokomplexes **j** werden in Schritt **III** durch die schnelle, exergonische Insertion von Kohlenmonoxid in die Cobalt–Stickstoff-Bindung zu den stabileren Carbamoylkomplexen **k** abgefangen. Es folgt eine Aminolyse der Carbamoylintermediate **k** unter Freisetzung von drei Äquivalenten DPU sowie drei Äquivalenten der labilen Cobalthydridspezies **f** (Schritte **IV** und **V**). Zwei Äquivalente der Hydridoverbindung **f**, des stärksten Reduktionsmittels im System, werden für die Reduktion des vergleichsweise schwer zu reduzierenden Nitrobenzols zu Nitrosobenzol und Wasser sowie zur Rückgewinnung des Cobalt(II)-Startkatalysators **a** benötigt (Schritt **VI**). Das dritte Äquivalent des Hydridokomplexes **f** steht in Schritt **I** für die Reduktion des Nitrosobenzols bzw. die Reduktion eines daraus durch O-Abstraktion formal erhaltenen Nitrens zur Verfügung. Analog zu den bisher diskutierten Carbonylierungsreaktionen ist der Harnstoff DPU das primäre Katalyseprodukt, welches oberhalb von 120 °C zum Carbamat methanolysiert wird (Schritt **VII**).

### **Oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat (Abschnitt 3.2)**

Zunächst stellte sich die Frage, ob die in dieser Arbeit beschriebenen Einelektronen-Cobalt-Redoxkatalysatoren nicht nur zur Dimethylcarbonat- sondern auch zur Diphenylcarbonatsynthese eingesetzt werden können (Abbildung 5.25). Allerdings wurde schnell erkannt, dass die cobaltkatalysierte aerobe Kernoxidation von Phenol zu Chinonen und weiteren Nebenprodukten eine selektive Gewinnung des Carbonats DPC verwehrt.

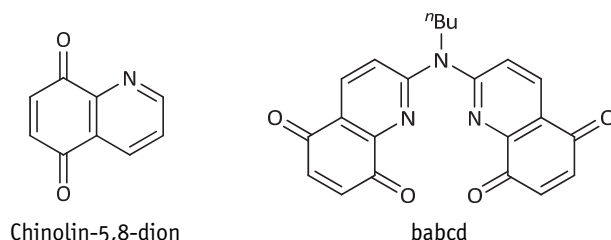
Die katalytische Darstellung von DPC ist derzeit nur mit teuren Palladium-Katalysatoren möglich. Dabei müssen eine Fülle von anorganischen und organischen Cokatalysatoren sowie weitere Additive wie Phasentransferkatalysatoren, Trocknungsmittel oder Chelatliganden zugegeben werden. Daher wurde in einem Kurzprojekt zur palladium-

katalysierten oxidativen Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat geprüft, ob Anzahl und Menge der nötigen Reaktionszusätze verringert werden kann.



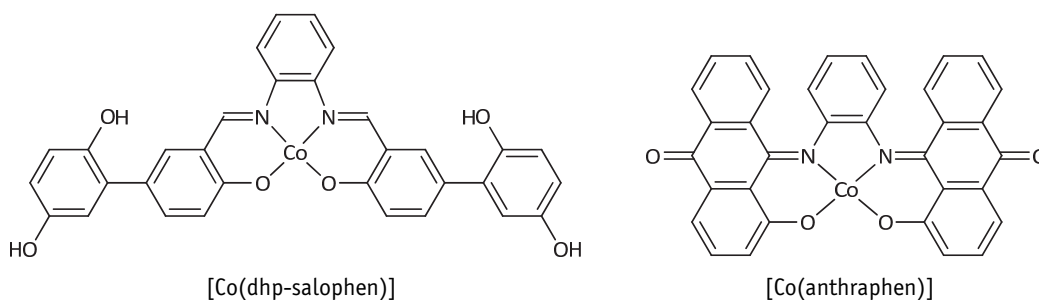
**Abbildung 5.25:** Oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat und Wasser.

Die Untersuchungen zeigten, dass mit Palladium(II)acetat als Katalysator sowie Zusatz von Hydrochinon, Kupfer(II)acetat und Tetrabutylammoniumbromid die besten Ergebnisse erhalten wurden. Dabei bilden Kupferacetat und Hydrochinon in Kombination mit Sauerstoff das Cokatalysatorsystem zur Reoxidation des Palladiumkatalysators. Das im Vergleich zur Palladiumverbindung im Überschuss eingesetzte Hydrochinon (HQ) konnte erfolgreich durch wesentlich geringere Mengen (Faktor 15–30) von Chinolin-5,8-dion sowie des hier erstmalig synthetisierten babcd (Abbildung 5.26) ersetzt werden.



**Abbildung 5.26:** In der oxidativen Carbonylierung von Phenol erfolgreich eingesetzte chinoide Liganden als Ersatz für den organischen Redoxkatalysator Hydrochinon.

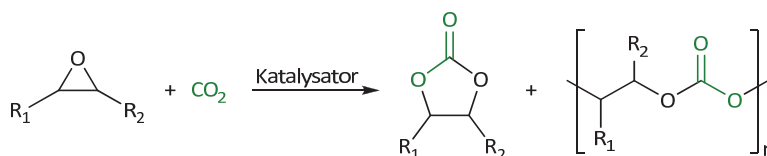
Zudem konnte gezeigt werden, dass das Cokatalysatorsystem, bestehend aus Kupfer(II)-acetat und Hydrochinon, durch Cobalt-SCHIFF-Basenkomplexe ersetzt werden kann. Durch Einsatz von [Co(dhp-salophen)] und [Co(anthrphen)] als Cokatalysatoren konnten Ausbeute und Selektivität gegenüber dem in der Literatur verwendeten [Co(salen)] gesteigert werden (Abbildung 5.27).



**Abbildung 5.27:** Zwei im Vergleich zu [Co(salen)] bessere Cokatalysatoren für die Pd-katalysierte oxidative Carbonylierung von Phenol.

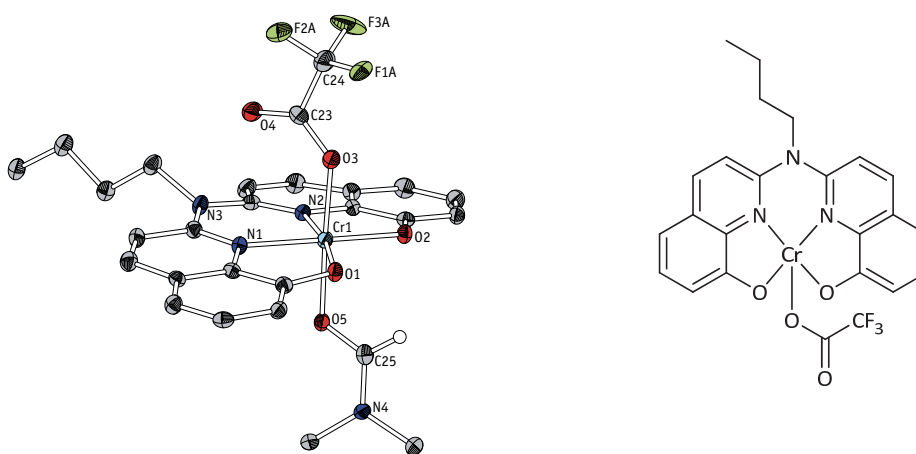
Die Ergebnisse der eigenen Experimente legten zudem unmissverständlich dar, dass bei Verwendung von Palladiumsalzen als Katalysatoren der Zusatz von Tetraalkylammoniumbromiden unabdingbar ist.

### Synthese von zyklischen Carbonaten sowie Polycarbonaten aus Epoxiden und Kohlendioxid (Abschnitt 3.3)



**Abbildung 5.28:** Schematische Darstellung der katalysierten Insertion von CO<sub>2</sub> in Epoxide sowie der Copolymerisation zu Polycarbonaten.

Die katalytische Kupplung sowie die Copolymerisation von Epoxiden und Kohlendioxid (Abbildung 5.28) stellen eine vielversprechende Alternativroute zur Darstellung von zyklischen und linearen Carbonaten dar. Im Rahmen des Projekts ist es gelungen, hierfür mehrere teils neue Chrom(III)-, Cobalt(III)- sowie Zink(II)-Katalysatoren zu synthetisieren. Einige dieser Verbindungen konnten zudem strukturell charakterisiert werden (Abbildung 5.29).



**Abbildung 5.29:** Kristallstruktur [Cr(babhq)Cl(dmf)]·DMF (das Lösungsmittelmolekül wurde aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet) und Strukturformel des vielseitigsten Katalysators für die Herstellung von zyklischen und linearen Carbonatester.

Die synthetisierten Verbindungen wurden im Rahmen eines Katalysescreenings<sup>30</sup> stichprobenartig auf ihre Aktivität hin untersucht. Die daraus resultierenden ersten Ergebnisse zeigen bereits das Potential mancher Katalysatoren auf. In weiterführenden Untersu-

<sup>30</sup> Das Katalysescreening wurde von Dr. ELMAS unter Leitung von Dr. MÜLLER am CAT Catalytic Center am ITMC der RWTH Aachen durchgeführt und ausgewertet.



chungen mit weiteren Optimierungen bezüglich der Katalysebedingungen sollten zudem noch deutliche Aktivitätssteigerungen möglich sein.

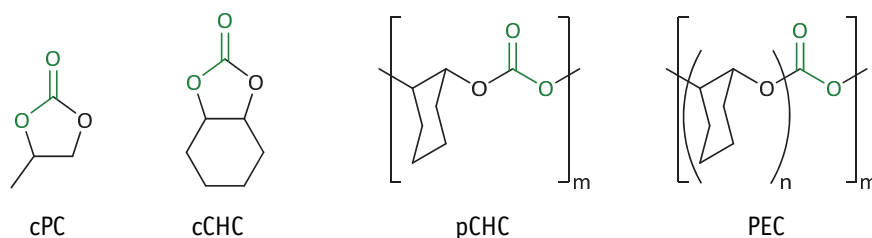


Abbildung 5.30: Zyklische und lineare Produkte cPC, cCHC, pCHC und PEC.

Besonders  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  (Abbildung 5.29) zeigte je nach Wahl der Katalysebedingungen sehr hohe Aktivitäten. Während mit Propylenoxid lediglich zyklisches Propylencarbonat (cPC) erhalten wurde, konnte Cyclohexenoxid mit Kohlendioxid zum zyklischen Cyclohexencarbonat (cCHC) gekuppelt, wie auch erfolgreich zum Polycyclohexencarbonat (pCHC) copolymerisiert werden (Abbildung 5.30). Dabei zeigte sich, dass durch Variation des Cokatalysators bzw. Zugabe eines Starters die Art des Polymers eingestellt werden kann. So gelang die Synthese von Polycarbonat mit strikt alternierendem Einbau von CHO und  $\text{CO}_2$  mit PPNCl als Cokatalysator, während bei Verwendung von TBAC als Cokatalysator sowie Zusatz von 1,8-Octandiol als Starter die Herstellung eines Polyethercarbonats (PEC) mit einem Überschuss an Etherverknüpfungen möglich war.<sup>31</sup> Mit den entsprechenden Cobalt(III)- und Zink(II)-Verbindungen ist es nicht gelungen, Polycarbonate zu synthetisieren. Diese Komplexe waren aber nicht gänzlich inaktiv, sondern katalysierten die Bildung von zyklischen Carbonaten.

### $\beta$ -Lactam-Synthese über Cobaltkomplexe (Abschnitt 3.4)

Ziel dieses Projekts war es, über die Kombination von oxidativer Carbonylierung von Allylaminen unter Bildung von Carbamoylintermediaten und deren anschließenden radikalischen Zyklisierung einen neuartigen katalytischen Zugang zu unterschiedlichen  $\beta$ -Lactambausteinen zu entwickeln. Die radikalische Zyklisierung von Allylcarbamoylkomplexen des  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  ist literaturbekannt (Abbildung 5.31).

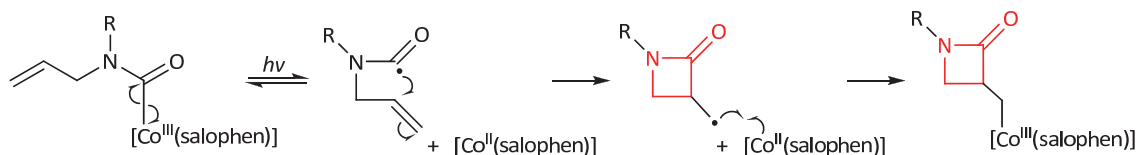
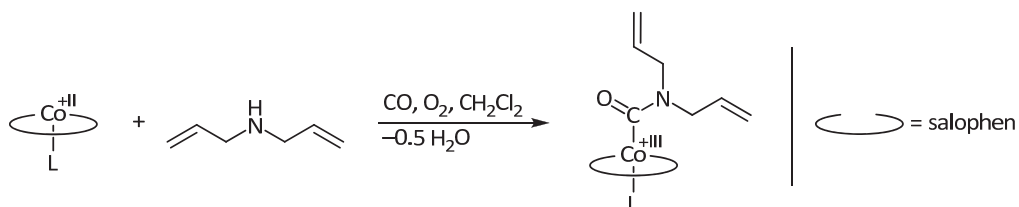


Abbildung 5.31: Radikalische Zyklisierung zum  $\beta$ -Lactamradikal und Rekombination zum Cobalt(III)-Komplex.

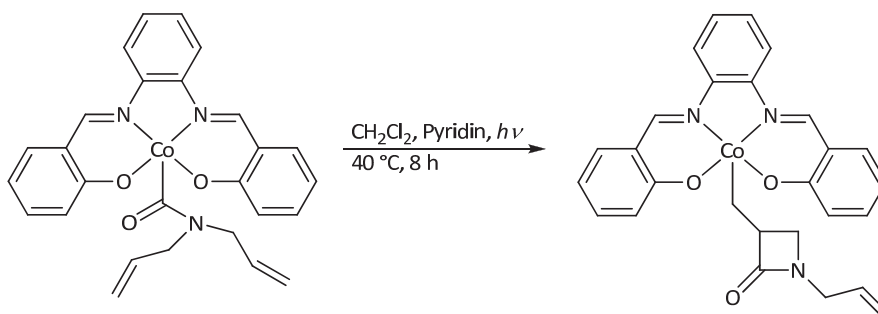
<sup>31</sup> PPNCl = Bis(triphenylphosphoranylidene)ammoniumchlorid; TBAC = Tetrabutylammoniumchlorid.

Die zugehörige Darstellung der benötigten Allylcarbamoylkomplexe war allerdings bisher sehr aufwändig. Eine Übertragung der intensiv untersuchten oxidativen Carbonylierung von Anilin auf diverse sekundäre Amine ermöglichte eine erfolgreiche Synthese der benötigten Carbamoylkomplexe in teils sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit. Beispielsweise war auf diesem Weg die Diallylcarbamoylverbindung von [Co(salophen)] zugänglich (Abbildung 5.32).



**Abbildung 5.32:** Darstellung der Carbamoylverbindung über die oxidative Carbonylierung von Diallylamin.

Die thermisch induzierte radikalische Zyklisierung diverser Allylcarbamoylverbindungen führte allerdings unter den Bedingungen der oxidativen Carbonylierung unselektiv zu nicht brauchbaren Produktgemischen. Erfolgreich war dagegen die lichtinduzierte Zyklisierung des erhaltenen Diallylcarbamoylkomplexes bei aprotischen Bedingungen unter Inertgasatmosphäre (Abbildung 5.33).

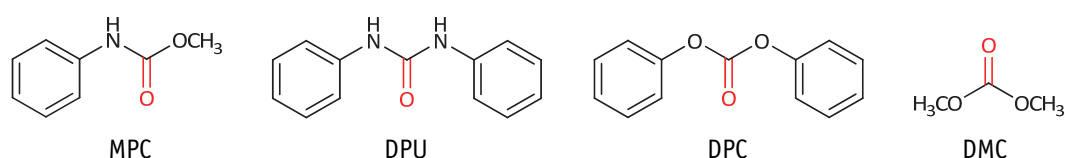


**Abbildung 5.33:** Radikalische Zyklisierung eines Diallylcarbamoylkomplexes.

Eine neuartige katalytische Darstellung von  $\beta$ -Lactamen scheitert bislang an der bevorzugten Bildung von Formamiden unter den bislang gewählten Rahmenbedingungen der oxidativen Carbonylierung. Anhand des Diallylcarbamoylkomplexes konnte das Ablaufen einer radikalischen Zyklisierung unter photolytischen Bedingungen allerdings nachvollzogen werden. Eine Optimierung der oxidativen Carbonylierung von Allylaminen und der anschließenden Zyklisierung als mehrstufiges photokatalytisches Verfahren ist daher ein durchaus attraktives Ziel für zukünftige Arbeiten.

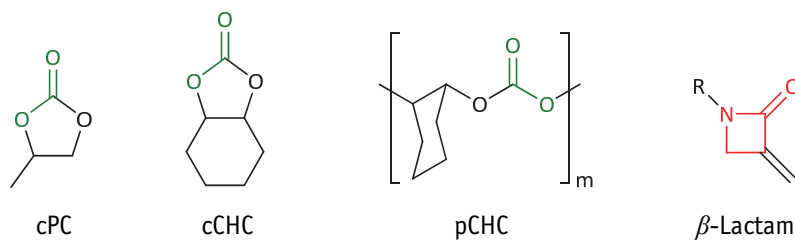
## 5.2. General Summary

The overarching theme of this work is the research on catalytic carbonylation reactions for the preparation of technically interesting carbonic acid derivatives (Figure 5.34). The main focus was put on the mechanistic investigation of the cobalt catalyzed oxidative carbonylation of aniline and methanol giving methyl *N*-phenylcarbamate (MPC), *N,N'*-diphenylurea (DPU) as well as dimethyl carbonate (DMC) (Figure 5.34). It was also possible to propose two plausible mechanisms for the cobalt catalyzed redoxcarbonylation of aniline, nitrobenzene, and methanol, which was developed in our own research group. Furthermore diphenyl carbonate (DPC), which is an important precursor for the aromatic bisphenol A based polycarbonates, was synthesized via palladium catalyzed oxidative carbonylation of phenol.



**Figure 5.34:** Technically interesting carbonic acid derivatives obtained from carbonylation reactions investigated in this thesis.

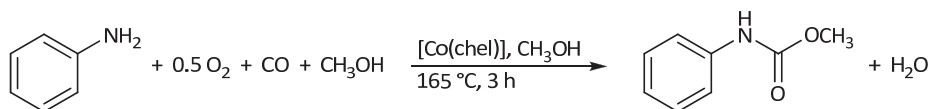
Furthermore novel catalysts for the preparation of linear and cyclic aliphatic carbonates were developed and characterized. Using this catalysts an efficient protocol for the synthesis of cyclic propylene carbonate (cPC) and cyclohexene carbonate (cCHC) as well as linear polycyclohexene carbonate (pCHC) via a catalytic carboxylation of epoxides was established (Figure 5.35). Aside of the research on carbonic acid derivatives several attempts were made to achieve a novel catalytic  $\beta$ -lactam synthesis by cobalt catalyzed oxidative carbonylation of allylamines followed by radical cyclisation (Figure 5.35).



**Figure 5.35:** Cyclic and linear carbonates cPC, cCHC, pCHC, and  $\beta$ -lactam.

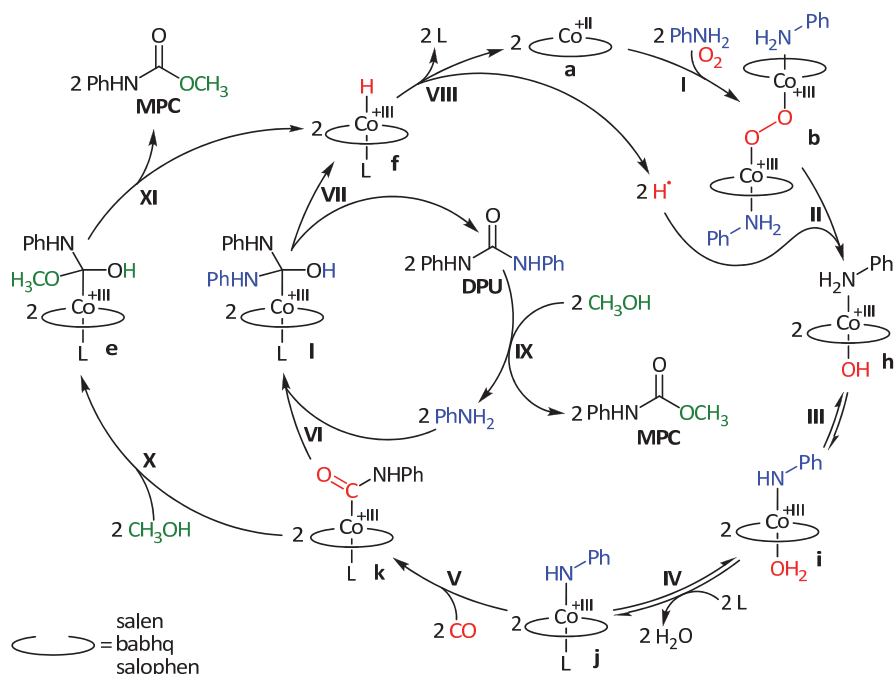
The following sections give an brief overview of the most important results of this thesis. A more detailed insight is given in the summaries of the respective chapters.

## Mechanistic investigation of the oxidative carbonylation of aniline and methanol (chapter 2)

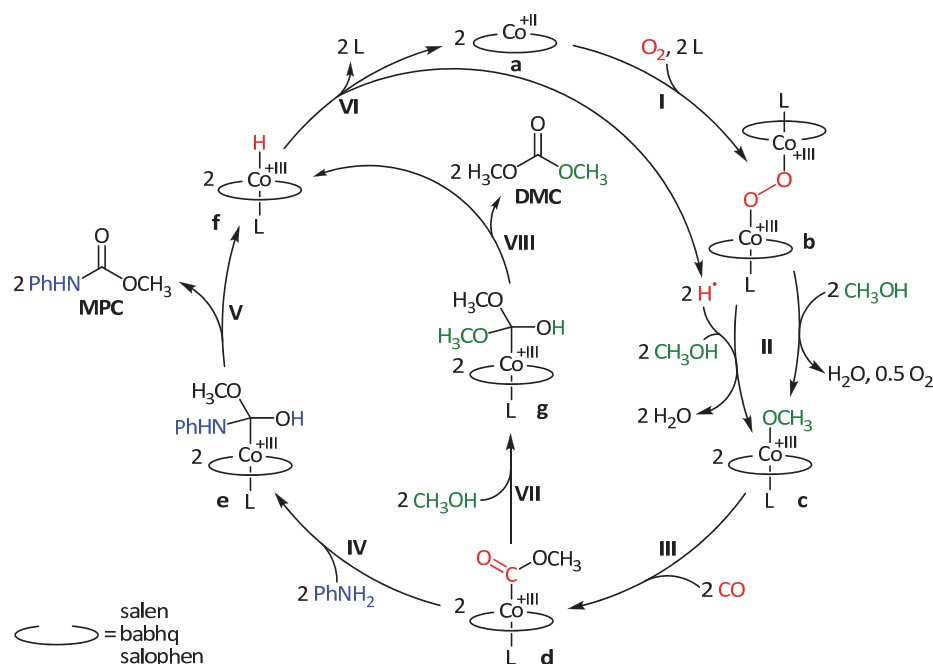


**Figure 5.36:** Cobalt catalyzed oxidative carbonylation of aniline and methanol (chel =  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$  chelate ligand).

At the beginning of this work the oxidative carbonylation of aniline and methanol (Figure 5.36) was well investigated regarding conditions and necessary catalyst characteristics. However little was known regarding the mechanistic details. Therefore the mechanism of this cobalt catalyzed oxidative carbonylation was extensively studied in this thesis. For this purpose the most important reaction intermediates were isolated or selectively synthesized as well as structurally characterized for the first time. In several experiments the catalysts and their secondary products were studied with respect to their reactivity towards oxygen, carbon monoxide, aniline, and methanol. Based on these investigations it was possible to classify the path of aniline activation (Figure 5.37) as the kinetically favored one and the path of methanol activation (Figure 5.38) as only a secondary one. The most important statements and conclusions on both activation paths are summarized in the following section. The methanol activation path is mainly relevant for the cobalt catalyzed oxidative carbonylation of methanol giving dimethyl carbonate.

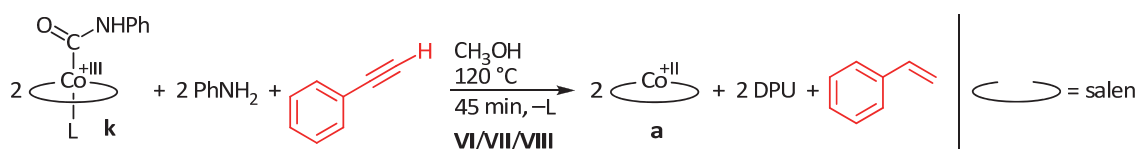


**Figure 5.37:** Aniline activation path: Reaction cycle for the cobalt catalyzed oxidative carbonylation of aniline and methanol starting with the activation of oxygen and aniline by cobalt<sup>2+/3+</sup>.



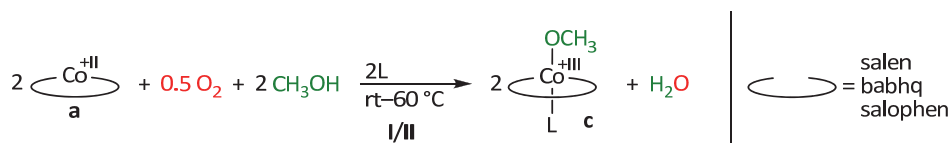
**Figure 5.38:** Methanol activation path: Reaction cycle for the cobalt catalyzed oxidative carbonylation of aniline and methanol starting with the activation of oxygen and methanol by cobalt<sup>2+/3+</sup>.

The activation of aniline as well as methanol is preceded by the literature known reductive activation of dioxygen by two equivalents of the cobalt(II) catalyst **a** (step **I**). One key assumption of the following mechanism postulated for the first time is the reductive cleavage of the  $\mu$ -peroxo complexes **b** by two hydrogen atoms (steps **II**). The necessary hydrogen atoms originate from cobalt(III) hydrido complexes **f** generated by  $\beta$ -H-elimination of **l** and **e**, respectively. Evidence of hydrogen radicals or hydrogen activated by a metal complex was provided by the hydrogenation of phenyl acetylene (Figure 5.39), chemical detection of molecular hydrogen by reaction to molybdenum blue, and a gas chromatographic detection of molecular hydrogen (verifications see section 2.2.5). It is important to note that it is not possible to quench these hydrogenation equivalents with phenyl acetylene during the catalytic oxidative carbonylation, since the O–O-bond of the  $\mu$ -peroxo complex **b** is the better H-acceptor.



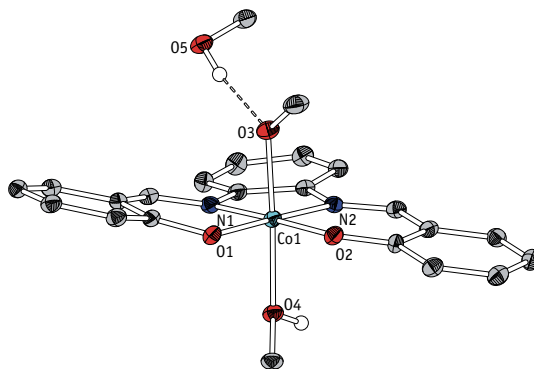
**Figure 5.39:** Nucleophilic attack by aniline on  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NPh}]$  **k** in the presence of phenyl acetylene. It is not possible to quench these hydrogenation equivalents with phenyl acetylene during the catalytic oxidative carbonylation, since the O–O-bond of the  $\mu$ -peroxo complex **b** is the better H-acceptor.

### - Methanol activation path -



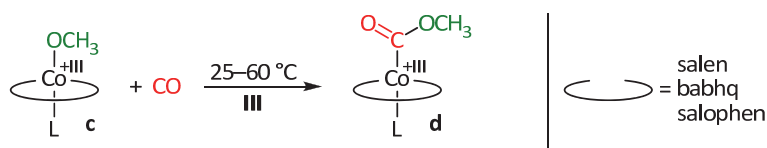
**Figure 5.40:** Preparation of the methoxy complexes via oxidation with molecular oxygen.

In accordance with the literature the reaction of cobalt(II) catalyst **a** and methanol in the presence of molecular oxygen gives cobalt(III) methoxy complex **c** (Figure 5.40) via intermediate bridging peroxo species **b**. Two cobalt(III) methoxy complexes **c** synthesized by this way have been structurally characterized. One representative structure is shown in Figure 5.41 (cf. section 2.1.1).



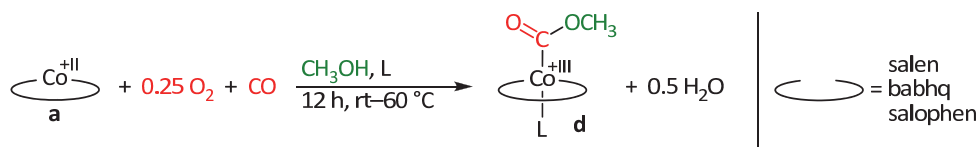
**Figure 5.41:** Crystal structure of  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

The hydrolysis labile methoxy complexes **c** immediately undergo an irreversible insertion reaction of carbon monoxide into the Co–O bond giving the more stable methoxycarbonyl species **d** (Figure 5.42).



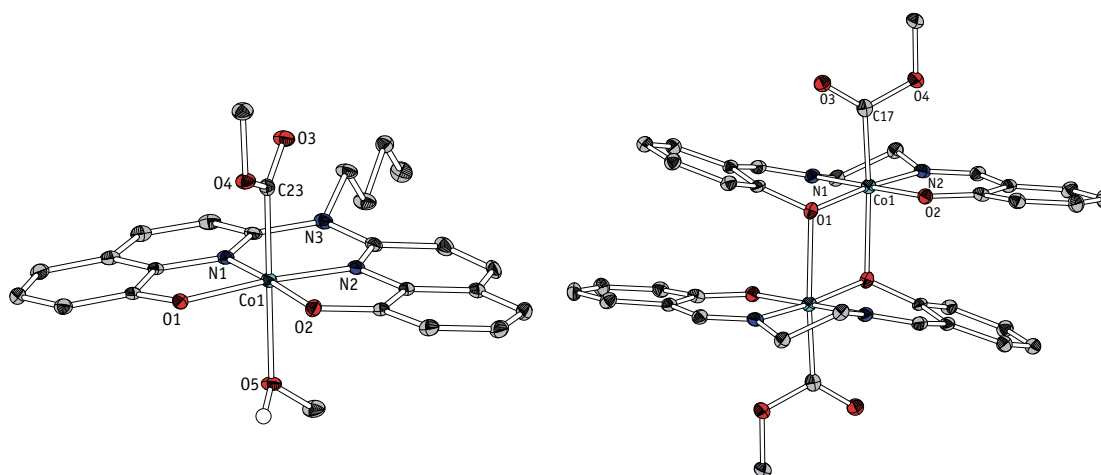
**Figure 5.42:** Insertion of carbon monoxide into the Co–O bond of a methoxy complex **c** forming a methoxycarbonyl complex **d** in accordance with step **III** of the methanol activation path.

The synthesis of two known and two new methoxycarbonyl **d** compounds was achieved in an efficient and selective manner by the aforementioned reaction and especially by the combination of the oxidation of cobalt(II) complexes followed by an insertion of CO in an one-pot synthesis (Figure 5.43).



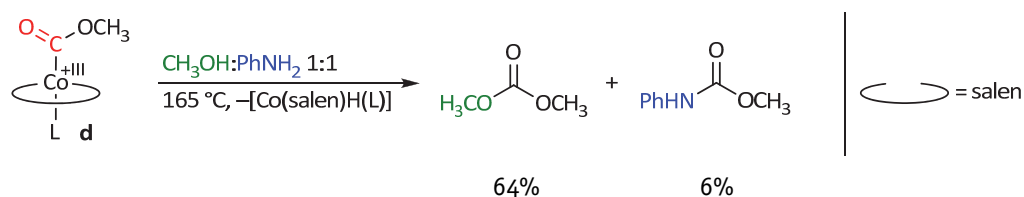
**Figure 5.43:** Preparation of the methoxycarbonyl complexes **d** in an autoclave reaction under conditions close to that of the studied catalysis.

All these methoxycarbonyl complexes **d** were fully analyzed, and in addition three of them were structurally characterized for the first time. Two representative structures are shown in Figure 5.44 (cf. section 2.1.2).



**Figure 5.44:** Crystal structures of  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (on the left; the solvent molecule methanol was omitted for clarity) and  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]_2$  (on the right).

A competing reaction of the methoxycarbonyl intermediate **d** with an equimolar mixture of aniline and methanol (see steps **IV** and **VII** in Figure 5.38) revealed, that carbonate DMC and not urethane MPC is the main product (Figure 5.45; cf. section 2.1.3).



**Figure 5.45:** Competing reaction between the methoxycarbonyl intermediate with methanol and aniline.

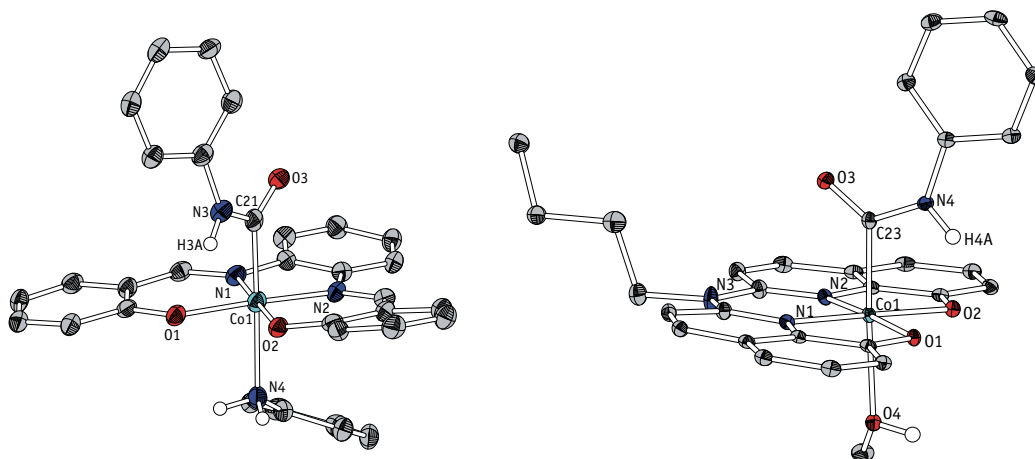
Further experiments showed, that the methoxycarbonyl complex **d** does not react with aniline to carbamoyl intermediate **k**. Furthermore, the appearance of the urea derivative DPU as the main product of the catalytic cycle cannot be explained by the methanol activation path. So the methanol activation pathway can be excluded as the favored reaction path. Therefore, the methoxycarbonyl species **d** can be excluded as the favored intermediate of the oxidative carbonylation of aniline giving methyl phenylcarbamate.



Nevertheless the DMC generated via the methanol activation path is responsible for the formation of the side-product *N*-methyl aniline (equation 49) as evidenced by own experiments. This side-reaction is likely to come to the fore in batch processes because of the depletion of aniline which in turn causes the increasing formation of DMC.

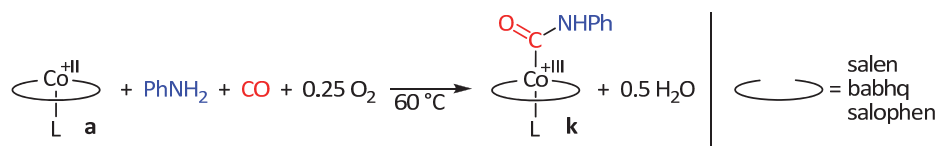
### – Aniline activation path –

In this work, for the first time, the hitherto only postulated key intermediate carbamoyl complex **k** was isolated and structurally characterized with four different substitution patterns. Several model reactions with these catalyst complexes were investigated. Two representative structures are shown in Figure 5.46 (cf. section 2.2.3).



**Figure 5.46:** Crystal structures of [Co(salophen)C(O)NHP(PhNH<sub>2</sub>)] (on the left) and [Co(babhq)C(O)NHP(CH<sub>3</sub>OH)] (on the right).

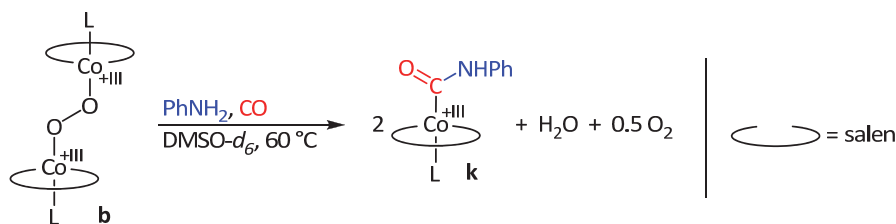
It was possible to synthesize carbamoyl complexes **k** starting with cobalt(II) complexes **a**, aniline as well as gaseous compounds oxygen and carbon monoxide under conditions close to that of the studied catalysis (autoclave reaction, cf. Figure 5.47).



**Figure 5.47:** Synthesis of carbamoyl complexes **k** under conditions close to that of the studied catalysis.

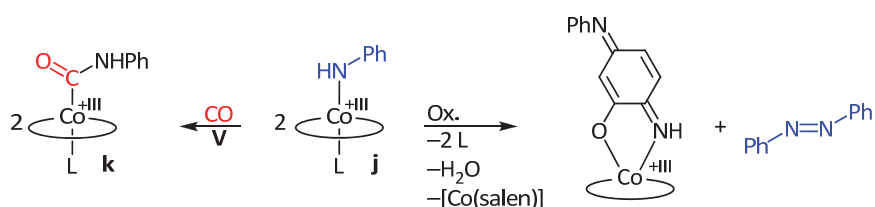
It could also be proved in several experiments, that the carbamoyl complexes **k** are accessible by reaction of the peroxo complexes **b** with aniline under an anaerobic carbon monoxide atmosphere (Figure 5.48). It is important to note that in contrast to the catalytical conditions no reduction equivalents in the form of hydrogen atoms were present.





**Figure 5.48:** Reaction of different bridging peroxo complexes **b** with aniline and carbon monoxide. The formed oxygen was not verified.

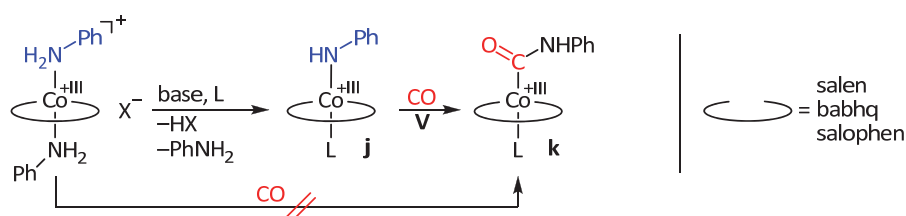
Attempts to isolate intermediate anilido complexes **i** and **j** derived from  $\mu$ -peroxo complexes **b** and aniline were not successful. In all cases different products of oxidative coupling of two aniline molecules were obtained since no carbon monoxide was present to scavenge the reactive anilido species with formation of the more stable carbamoyl complexes **k** (Figure 5.49).



**Figure 5.49:** Scavenging of the reactive anilido complexes by insertion of carbon monoxide into the Co–N bond (left reaction) as well as oxidative coupling of two amido moieties giving by-products (right reaction).

The isolation of the pure anilido compounds **j** is prevented by the high nucleophilicity of these complexes. In addition to a ligand aminolysis observed in the case of salophen a nucleophilic substitution of a fluoride anion of the  $\text{SbF}_6$  counter ion by  $\text{PhNH}^-$  occurred (cf. section 2.2.2).

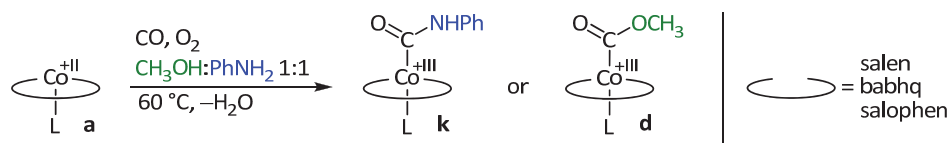
Nevertheless there is strong evidence for the existence of the anilido complex **j**: CO insertion into the Co–N bond of a cationic bisanilino complex occurs only in the presence of BRØNSTED bases as proven by own experiments (Figure 5.50). Thereby step **V** could be confirmed in general.



**Figure 5.50:** Attempted synthesis of an anilido complex starting from a cationic bisanilino species.

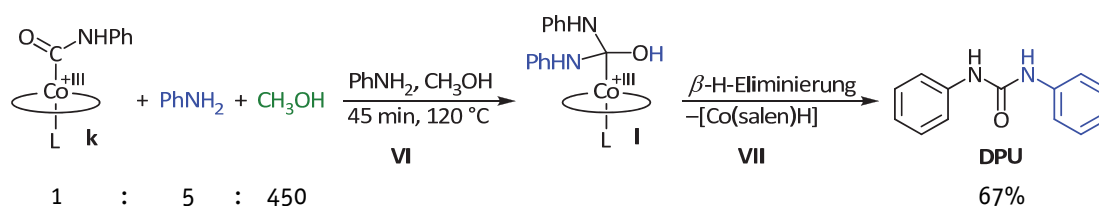
Competition experiments between methanol and aniline with the starting complexes **a** showed that the carbamoyl compounds **k** are the favored species and not the correspond-

ing methoxycarbonyl compounds **d** (Figure 5.51). It can be concluded that activation of aniline is the dominant catalytic reaction pathway (cf. section 2.2.3).



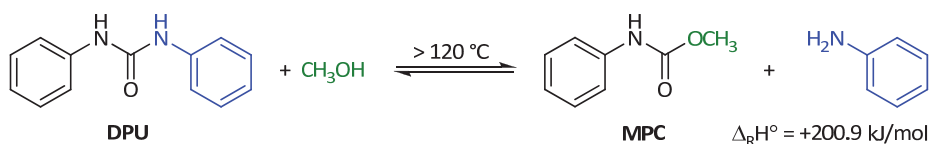
**Figure 5.51:** Competing experiment between the primary activation of aniline and methanol.

The methanolysis of the carbamoyl complexes **k** (steps **X** and **XI**) is extremely slow compared to the aminolysis with aniline yielding DPU (steps **VI** and **VII**) as proven by competition experiments (cf. section 2.2.4).



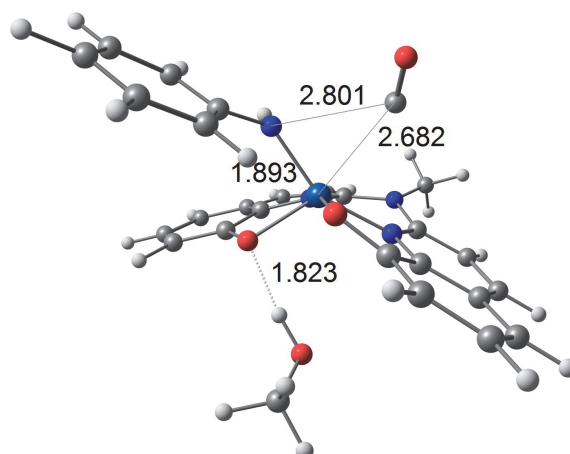
**Figure 5.52:** Nucleophilic attack of aniline on  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}]$ . The methanolysis of **k** giving urethane MPC in the absence of aniline proceeds analogously.

Hence the catalysis product MPC is generated from the methanolysis of urea DPU (step **IX**; cf. Figure 5.53). This equilibrium is shifted towards MPC by an excess of methanol, high reaction temperatures (the methanolysis is an endothermic process) and the continuous consumption of aniline.



**Figure 5.53:** Solvolysis of diphenyl urea to methyl phenylcarbamate.

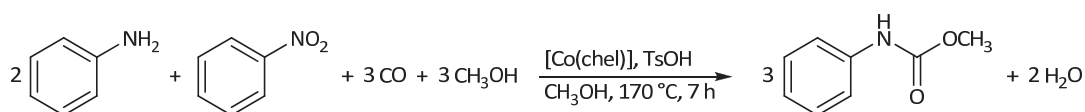
Model reactions show that the intermediate urea is released by aminolysis of the carbamoyl complexes **k** (Figure 5.52; cf. section 2.2.4). In the course of this reaction one equivalent of the unstable hydrido complex **f** is formed by a  $\beta$ -H elimination, which provides the necessary reduction equivalents for the aforementioned cleavage of the bridging peroxo compounds **b**.



**Figure 5.54:** Calculated transition state of the CO insertion to carbamoyl complex (TONNER).

By means of DFT calculations (TONNER, cf. section 2.2.3) it was possible to elucidate the CO insertion into a Co–N bond of an 18 VE anilido complex **j**. It was found that insertion proceeds under avoidance of an carbonyl complex which is in contrast to the typical 1,1 migratory insertion, that occurs at a carbonyl complex. In order to provide the cis coordination sites for the observed concerted insertion, the tetradentate chelate ligand has to be twisted. Corresponding transition states for the insertion reaction were found for the aniline (Figure 5.54) and the methanol activation path. Since the insertion reaction occurs at an octahedral sterically saturated 18 VE complex, one neutral ligand has to leave the coordination sphere in order to provide a free coordination site for the incoming CO. Because of intermolecular hydrogen bonds this leaving group remains in proximity to the complex.

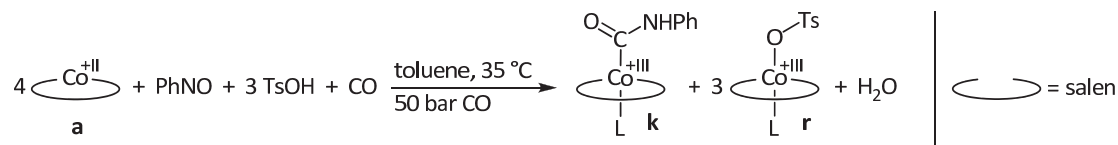
### Mechanistic investigation of the redox carbonylation of nitrobenzene and aniline in the presence of methanol (section 3.1)



**Figure 5.55:** Cobalt catalyzed redox carbonylation of nitrobenzene and aniline in the presence of methanol according to equation 4; chel =  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$  chelate ligand.

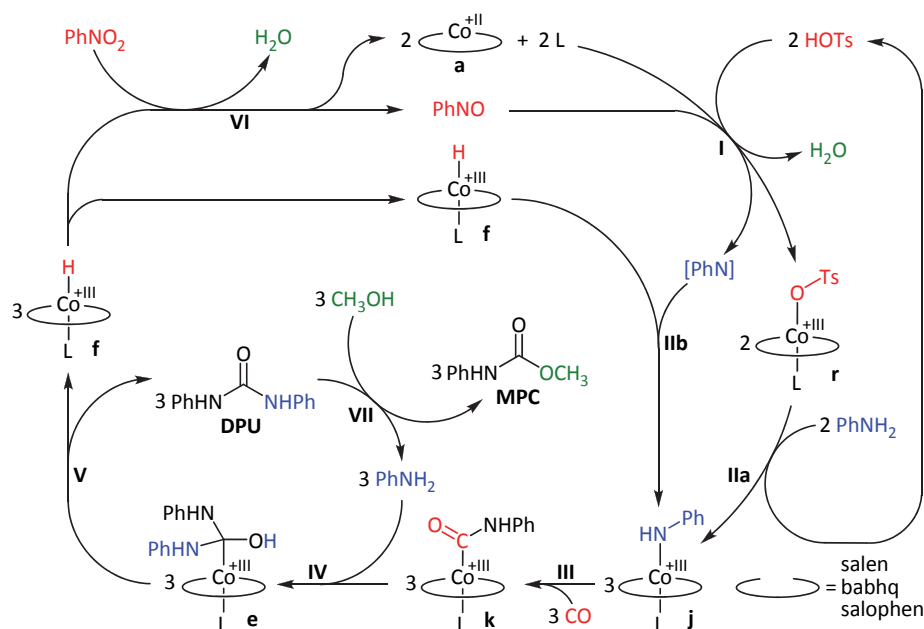
The cobalt catalyzed redox carbonylation of nitrobenzene and aniline was successfully investigated as well (Figure 5.55). Based on experiments it was possible to gain first insight into the mechanism of this redox carbonylation. Two plausible mechanisms were formulated – one based on the primary activation of nitrobenzene, the other one based on the primary activation of nitrosobenzene. In both the detected carbamoyl complex **k** plays an important role as key intermediate (cf. section 3.1). In a competing experiment it was shown that carbamoyl complex **k** and not methoxycarbonyl complex **d** is the fa-

vored species, nevertheless it is possible to prepare the methoxycarbonyl complex **d** in the absence of aniline. Nitrosobenzene is an intermediate in this catalysis as proven by GC-analytics, but an acid cocatalyst like TsOH is needed for the next reaction steps of PhNO reduction (Figure 5.56).



**Figure 5.56:** Reductive carbonylation of nitrosobenzene to the carbamoyl complex **k**.

In the following one possible mechanism – based on the primary activation of nitrosobenzene – is summarized:



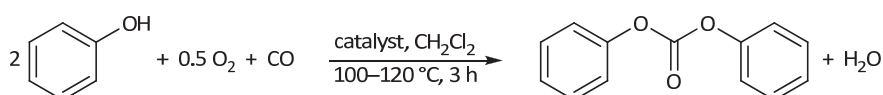
**Figure 5.57:** Postulated catalysis cycle of the cobalt catalyzed redox carbonylation via the nitrosobenzene activation path – nitrosobenzene obtained from the reduction of nitrobenzene by two equivalents of cobalt hydrido complex **f** is further reduced to a complex stabilized nitrene by two equivalents of cobalt(II) complex **a** and two equivalents of cocatalyst TsOH.

Step **I** describes the formation of two equivalents of the tosylate complex **r** and one equivalent of complex stabilized phenyl nitrene as intermediate from the reduction of nitrosobenzene. The required reduction equivalents are provided by two cobalt(II) complexes **a**. In presence of two equivalents of cocatalyst TsOH two equivalents of tosylate complex **r** are formed as products of a solvolysis instead of a Co(III)–O–Co(III) species. The complex stabilized nitrene is scavenged by an insertion reaction into the Co–H bond of a hydrido complex **f** which is obtained from the aminolysis of carbamoyl complex **k** (steps **IV** and **V**). As a result the anilido complex **j** is generated (step **IIb**). Actually Figure 5.57 depicts a strongly simplified reaction mechanism: Step **I** represents a complicated and poorly

provable multi-step reaction cascade. For example the cocatalyst TsOH is not mandatory for step **I**, but the activation of PhNO is accelerated in the presence of a strong acid. Instead of ROH (R = Ts) other acids like water (R = H) or methanol (R = CH<sub>3</sub>) can facilitate the generation of a cobalt(III) complex, which can undergo aminolysis reactions. It is noteworthy to mention that the reaction rate depends on the acidity of the used cocatalyst. The tosylat complexes **r** obtained in the first step react with aniline giving two equivalents of anilido complex **j**, which are quenched by the fast and exergonic insertion of carbon monoxide into the Co–N bond. The resulting carbamoyl complexes **k** are subject to aminolysis releasing three equivalents of DPU as well as three equivalents hydrido species **f** (steps **IV** and **V**). Two equivalents of the hydrido species **f** guarantee the reduction of nitrobenzene to nitrosobenzene and water as well as the regeneration of the starting catalyst cobalt(II) **a** (step **VI**). The third equivalent of hydrido species **f** is necessary in the first step of the catalytic cycle for the reduction of nitrosobenzene or the nitrene, respectively. DPU is the primary catalysis product analog to the aforementioned carbonylation reactions and is methanolized to MPC at temperatures above 120 °C.

### Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate (section 3.2)

The question arose whether one-electron cobalt redox catalysts can be utilized not only for the synthesis of the dimethyl carbonate but also for the preparation of diphenyl carbonate. However it was found, that the cobalt catalyzed aerobic oxidation of phenol to quinones and other by-products predominates the selective oxidative carbonylation to DPC (Figure 5.58).

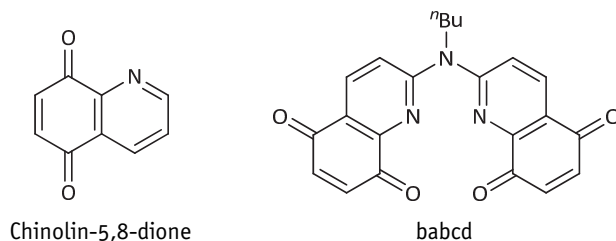


**Figure 5.58:** Oxidative Carbonylation of phenol to diphenyl carbonate and water.

With current state of the art technics, the catalytical synthesis of DPC is achieved by the use of expensive palladium catalysts only. Additionally a plenty of inorganic and organic cocatalysts as well as other additives such as phase transfer catalysts, drying agents, or chelate ligands is necessary. So it was tested, whether the amounts of the required reaction additives could be minimized.

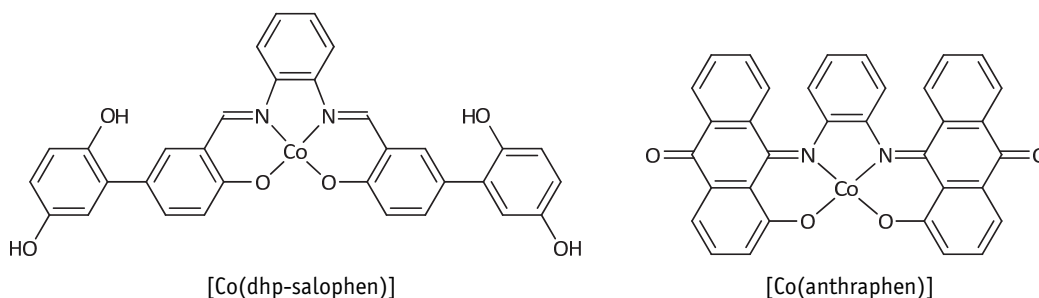
In these experiments palladium(II) acetate turned out to be the best catalyst using hydroquinone, copper(II) acetate, and tetrabutylammonium bromide as cocatalysts. The combination of copper(II) acetate, hydroquinone, and oxygen facilitates the reoxidation of the palladium catalysts. It was also possible to reduce the amount of quinones, that is usually used in 15 to 30 fold excess with respect to palladium catalyst, by using the more

effective quinolin-5,8-dione or the firstly synthesized babcd instead of the more common hydroquinone (Figure 5.59).



**Figure 5.59:** Successfully applied alternative quinoid ligands for the oxidative carbonylation of phenol to DPC.

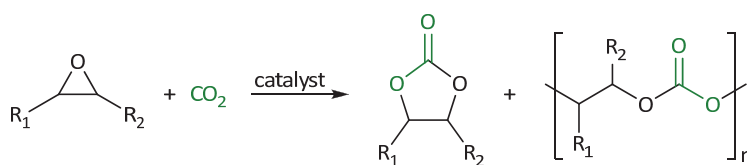
Furthermore, it was shown that the cocatalyst system consisting of copper(II) acetate and hydroquinone can be substituted by cobalt SCHIFF-base complexes. Using [Co(dhp-salophen)] and [Co(anthraphen)] as cocatalysts the yield and selectivity could be optimized compared to the literature known [Co(salen)] (Figure 5.60).



**Figure 5.60:** Successfully applied cocatalysts as alternative to [Co(salen)] for the oxidative carbonylation of phenol to DPC.

In addition the experiments unambiguously revealed that the use of tetraalkylammonium bromide is indispensable if palladium salts are to be used as catalysts.

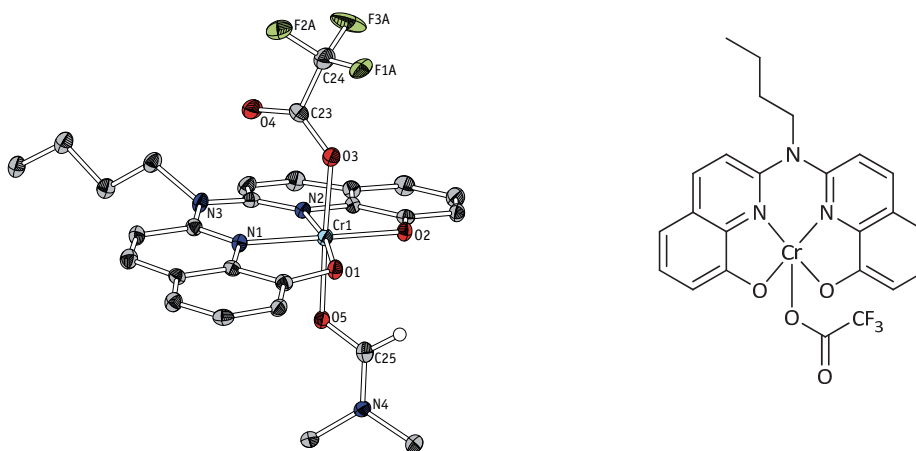
### Synthesis of cyclic carbonates and polycarbonates from epoxides and carbon dioxide (section 3.3)



**Figure 5.61:** Catalytic insertion von CO<sub>2</sub> into epoxides and copolymerization to polycarbonates.

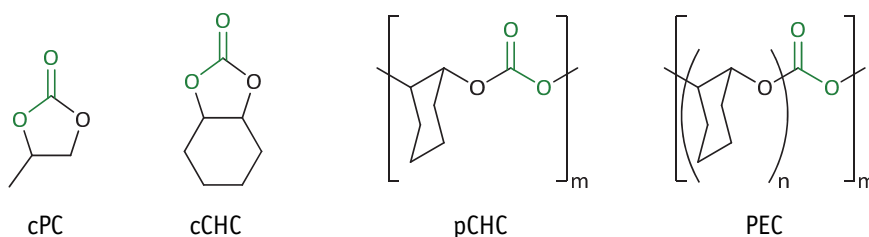
An auspicious alternative for the production of cyclic and linear carbonates is the catalytic coupling as well as the copolymerization of epoxides and carbon dioxide (Figure 5.61). For this purpose it was possible to synthesize several partly new chromium(III), co-

balt(III) and zinc(II) catalysts. In addition some of them have been structurally characterized (Figure 5.62).



**Figure 5.62:** Crystal structure of  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$  (the solvent molecule DMF was omitted for clarity) and chemical structure of the most versatile catalyst for the preparation of cyclic and linear carbonate esters.

The synthesized complexes were tested regarding their activity in the context of a catalysis screening.<sup>32</sup> Preliminary results show the potential of some of our catalysts. Future work will deal with the optimization of the reaction conditions.



**Figure 5.63:** Cyclic and linear products cPC, cCHC, pCHC und PEC.

Especially  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$  (Figure 5.62) showed very high activities depending on the chosen reaction conditions: Using propylene oxide only cyclic propylene carbonate (cPC) was obtained, while cyclohexene oxide could be converted to cyclic cyclohexene carbonate (cCHC) as well as to polycyclohexene carbonate (pCHC) (Figure 5.63). It was found that the type of polymer can be controlled by the variation of the cocatalysts or the addition of a promoter: So it was possible to synthesize polycarbonate with strictly alternating incorporation of CHO and CO<sub>2</sub> by use of PPNCI as cocatalyst as well as polyether carbonate (PEC) by use of TBAC as cocatalyst and 1,8-octanediol as starter.<sup>33</sup> With the

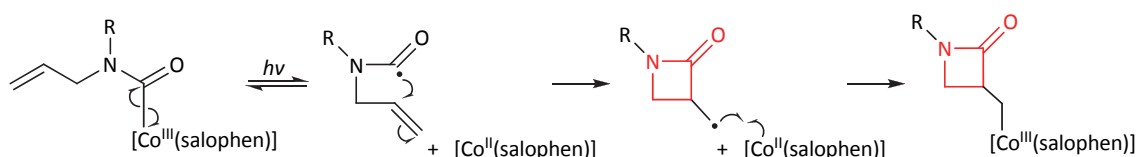
<sup>32</sup> The catalysis screening was conducted and interpreted by Dr. ELMAS under the supervision of Dr. MÜLLER at CAT Catalytic Center, ITMC at RWTH Aachen University.

<sup>33</sup> PPNCI = bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium chloride; TBAC = tetrabutylammonium chloride.

analog zinc(II) or cobalt(III) complexes no polycarbonates could be obtained. Nevertheless these complexes could be applied for the preparation of cyclic carbonates.

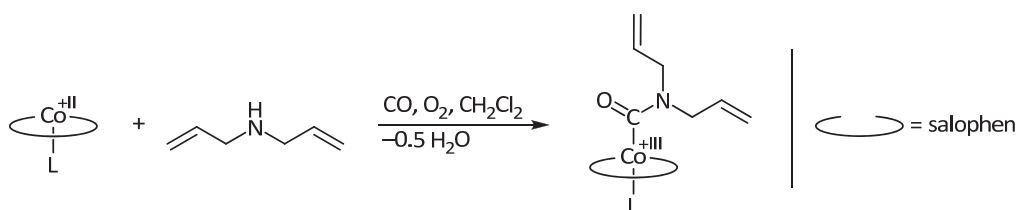
### Synthesis of $\beta$ -lactams via cobalt complexes (section 3.4)

The aim of this project was the development of a novel access to different substituted  $\beta$ -lactams by the combination of oxidative carbonylation of allyl amines leading to carbamoyl intermediates and their subsequent radical cyclization. The radical cyclization of allyl carbamoyl complexes of  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  is well described in the literature (Figure 5.64).



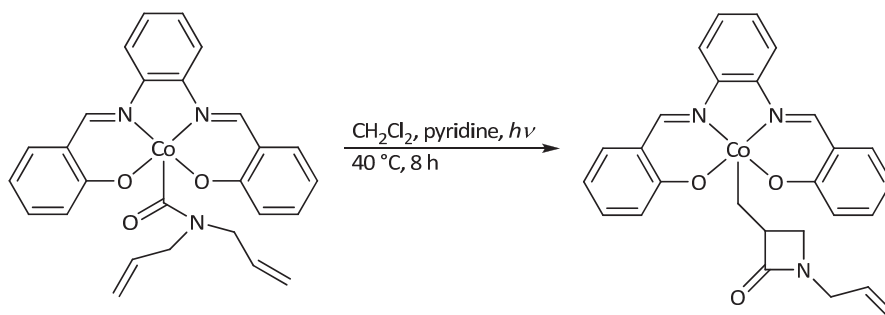
**Figure 5.64:** Radical cyclization to a  $\beta$ -lactam radical followed by a recombination to a cobalt(III) complexes.

The common synthesis of the required allyl carbamoyl complexes is very strenuous. The application of the oxidative carbonylation strategies to other secondary amines leads to a high-yield synthesis of the required carbamoyls in pure form. For example, the diallyl carbamoyl complex of  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  was accessible (Figure 5.65).



**Figure 5.65:** Preparation of a carbamoyl complex via the oxidative carbonylation of diallyl amine.

The thermally induced radical cyclization of different allyl carbamoyl compounds was proven to be unselective under the conditions of the oxidative carbonylation. In contrast the light induced cyclization of the synthesized diallyl carbamoyl complex was successful under aprotic and anaerobic conditions (Figure 5.66).



**Figure 5.66:** Radical cyclization of a diallyl carbamoyl complex.

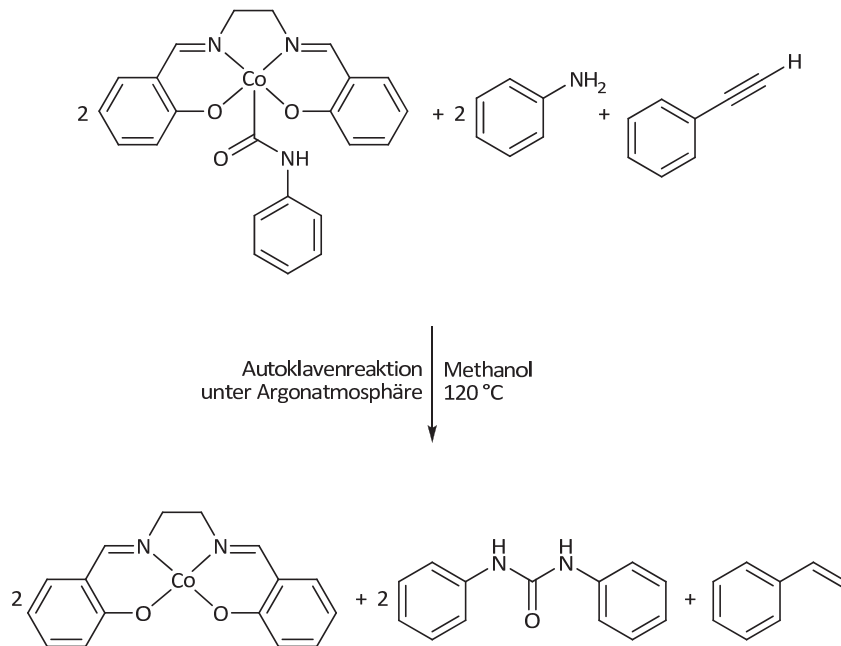


Up to now a novel catalytic preparation of  $\beta$ -lactams failed because of the preferred formation of formamides under conditions of oxidative carbonylation. But the photolytical experiment with the diallyl carbamoyl complex demonstrated, that the radical cyclization is feasible. With an optimization of the oxidative carbonylation of allyl amines followed by a separate radical cyclization a multi-step photolytic process seems to be an attractive goal for further research.



# 6.

## Experimenteller Teil



## 6.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Reaktionen mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in SCHLENK-Apparaturen, die im Feinvakuum ausgeheizt wurden, unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das eingesetzte Argon wurde unmittelbar vor Verwendung durch eine mit  $P_4O_{10}$  gefüllte Säule sowie eine  $Al_2O_3$ /Na-Säule geleitet. Der eingesetzte Stickstoff wurde über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Das Feinvakuum wurde mit Hilfe einer Duo 010 M Drehschieberpumpe der Firma PFEIFFER VACUUM erreicht.

Lösungsmittel und flüssige Reagenzien wurden mit Hilfe von Spritzen abgemessen und über ein Septum in das Reaktionsgefäß überführt. Unempfindliche Feststoffe wurden auf einer Analysenwaage MC1 Analytic AC 210 P der Firma SARTORIUS eingewogen und im Schutzgasgegenstrom zugegeben. Hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindliche Feststoffe wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox vom Typ MB 150 BG-I bzw. Lab Master 130 der Firma M. BRAUN gelagert und abgewogen.

## 6.2. Chemikalien

Lösungsmittel und Chemikalien wurden, falls nicht anders erwähnt, von den Firmen ACROS, ALDRICH, FLUKA, MERCK, SIGMA und TCI EUROPE in den Reinheiten puriss., p. a. oder purum bezogen. Die eingesetzten absoluten Lösungsmittel wurden nach den allgemein üblichen Methoden<sup>[358]</sup> unter Inertgasatmosphäre gereinigt, getrocknet und gelagert. Alle Lösungsmittel mit technischer Qualität wurden durch Destillation von höher siedenden Verunreinigungen befreit.

## 6.3. Analytik

### Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren (NMR) wurden an folgenden Geräten der NMR-Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie) aufgenommen: BRUKER DPX 250, BRUKER AVANCE 300, BRUKER DRX 400, BRUKER DRX 500, BRUKER AVANCE 500 und BRUKER AVANCE 600. Alle aufgeführten  $^{13}C$ -,  $^{19}F$ - sowie  $^{31}P$ -NMR-Spektren sind  $^1H$ -breitbandentkoppelt. Die chemische Verschiebung  $\delta$  der gemessenen Signale wurde relativ zu Tetramethylsilan in ppm angegeben. Zur Kalibration dienten die Restprotonen-Signale bzw. die  $^{13}C$ -NMR-Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel (für  $^1H$ -NMR:  $CDCl_3$  7.26 ppm,  $(CD_3)_2SO$  2.50 ppm,  $CD_3CN$  1.94 ppm, THF- $d_8$  3.58 ppm; für  $^{13}C$ -NMR:  $CDCl_3$  77.0 ppm,  $(CD_3)_2SO$  39.4 ppm,  $CD_3CN$  1.24 ppm, THF- $d_8$  25.3 ppm). Die  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren wurden extern kalibriert (85 %ige Phosphorsäure,  $CFCl_3$ ). Für die exakte Zuordnung wurden zusätzlich 2D-Spektren (COSY, HMQC, HMBC) herangezogen. Die Signalmultiplizitäten wurden mit den Symbolen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q

(Quadruplett), m (Multipllett) sowie gegebenenfalls deren Kombinationen gekennzeichnet. In allen Fällen entspricht die angegebene Multiplizität der Erscheinung des Signals im vorliegenden Spektrum und nicht der theoretisch zu erwartenden Multiplizität. Die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome wird jeweils am ersten Beispiel eines Verbindungstyps exemplarisch gezeigt.

### Massenspektrometrie

Massenspektren (MS) wurden durch die MS-Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie) aufgenommen. Als Ionisationsquelle wurde bei allen untersuchten Substanzen „Elektrosprayionisation“ (ESI) oder „*atmospheric pressure chemical ionization*“ (APCI) gewählt. Diese wurden mit einem Finnigan LTQ-FT der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC aufgenommen, wobei Methanol oder Acetonitril als Protonenquelle und Transportmittel verwendet wurde. Die angegebenen  $m/z$ -Werte beziehen sich jeweils auf das Signal mit der größten Intensität, wobei die Isotopenmuster der angegebenen Signale in allen Fällen mit den berechneten natürlichen Isotopenverteilungen übereinstimmten.

### Elementaranalytik

Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurde mit Hilfe von Verbrennungsanalysen an einem CHN-Rapid-Elementanalysator der Firma HERAEUS oder einem Vario EL der Firma ELEMENTAR durch die Routineanalytikabteilung der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie) bestimmt. Hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindliche Proben wurden in einer Glovebox in Zinntiegel eingewogen, die kaltverschweißt wurden.

### Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme von Infrarotspektren an der Reinsubstanz erfolgte ohne weitere Probenvorbereitung in der Glovebox an einem ALPHA-P FT-ATR-IR-Spektrometer mit der Firma BRUKER. Zur Charakterisierung der Banden-Intensität werden folgende Abkürzungen verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit. Die IR-Spektren (je 100 Scans) wurden im Bereich von  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

### Online-ATR-Infrarotspektroskopie

Online-ATR-IR-Spektroskopie bei Druckreaktionen wurde mit einem BRUKER MATRIX-MF Spektrometer über eine 3.17 mm ATR-IR Faseroptik-Sonde ( $90^\circ$  Diamant-Prisma mit  $1 \times 2\text{ mm}$  Grundfläche und 1 mm Höhe als ATR Element,  $2 \times 45^\circ$  Reflektion des IR Strahls, IR Strahl wurde über eine Lichtleitfaser eingekoppelt) betrieben. Die Sonde war derart in den Reaktor eingebracht, dass der ATR-Diamant vollständig in die Reaktionsmischung

eintauchte. Die IR-Spektren (je 10 Scans) wurden in einem zeitlichen Abstand von 60 s im Bereich von 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

### **RAMAN-Spektroskopie**

Die Raman-Spektren wurden in der zentralen Einrichtung für Schwingungsspektroskopie der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie) durch Herrn Dr. KUZU an einem Labram HR 800 der Firma JOBIN YVON gemessen. Die Anregung der Proben erfolgte mittels eines He/Ne-Lasers mit einer Wellenlänge von 487.987 nm. Die Proben wurden als KBr-Pressling vermessen. Zur Kalibration wurde Kaliumsulfat als interner Standard zugesetzt und das zugehörige Signal für  $\nu(\text{S}=\text{O})$  auf 983  $\text{cm}^{-1}$  normiert.

### **Kristallstrukturanalytik**

Die Einkristall-Röntgenstrukturen wurden durch Frau GEISELER, Herrn RIEDEL, Herrn MARSCH oder Herrn Dr. HARMS in der zentralen Abteilung für Kristallstrukturanalyse der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie) gemessen. Dies erfolgte an Flächendetektorsystemen IPDS-II und IPDS-III der Firma STOE. Die Datenintegration führte meist die Serviceabteilung durch. Gelöst und verfeinert wurden die Strukturen von Dr. ELFFERDING, Dr. OELKERS oder eigenständig. Hierfür wurden die Softwareprodukte WinGX, Sir-92<sup>[359]</sup>, Sir-97<sup>[360]</sup>, Sir-2002<sup>[361]</sup>, Sir-2004<sup>[361]</sup>, SHELXL-97<sup>[362]</sup> sowie Platon<sup>[363]</sup> eingesetzt. Die genauen Angaben und Ergebnisse sind im kristallographischen Anhang zu finden, wobei die Moleküle im ORTEP-Stil mit Rotationsellipsoiden einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dargestellt werden. Die Farbcodes sowie die Symbole für die kristallographischen Kenngrößen sind der Literatur zu entnehmen.<sup>[364]</sup>

### **Gaschromatographie**

#### **– GC/FID und GC/MS –**

Für qualitative und quantitative gaschromatographische Untersuchungen wurde ein GC 6890N der Firma AGILENT TECHNOLOGIES verwendet, welches sowohl über einen Flammenionisationsdetektor (FID) als auch über eine Kopplung zu einem AGILENT 5973N Mass Selective Detector (MS) verfügte. Am Säulenausgang war ein DEANS-Switch angebracht, mit welchem bei jeder Messung zwischen den beiden Detektoren gewählt werden konnte. Eine gleichzeitige Detektion mittels FID und MS-Modul war mit dieser Konfiguration nicht möglich. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Als Trennsäule diente bei allen durchgeführten Messungen eine HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (Agilent 19091S-433). Alle weiteren Parameter wie Probenmenge, Injektionstemperatur, Temperaturprogramm sowie Detektionstemperatur wurden der zu analysierenden Probe entsprechend angepasst. Steuerung sowie Auswertung erfolgte softwaregestützt mit dem Paket MSD ChemStation Version D 02.00.275 der Firma AGILENT TECHNOLOGIES.

### – Kalibration und Auswertung GC/FID –

Quantifizierungen wurden stets unter Verwendung des Flammenionisationsdetektors durchgeführt, da dieser über einen sehr großen linearen Bereich zuverlässig arbeitet. Das Massenspektrometer wurde dagegen nur zur Substanzidentifikation unbekannter Nebenprodukte herangezogen.

Von der Säule kommende Substanzen werden im FID in einer Wasserstoff-Luft-Flamme verbrannt, wobei fast alle Kohlenstoffatome zu Methan reduziert und anschließend im luftreichen Teil mit Sauerstoff über verschiedene Radikale verbrannt werden.<sup>[365]</sup> Kohlenstoffradikale können bei Reaktion mit angeregten Sauerstoffverbindungen Kationen bilden, welche über eine negativ gepolte Kollektorelektrode detektiert werden. Ist jedoch an ein Kohlenstoffatom beispielweise ein Sauerstoffatom gebunden, wird die Reduktion zu Methan erschwert und infolge dessen wird das resultierende Detektorsignal kleiner als bei einem nicht partiell bereits oxidierten Kohlenstoffatom. Somit liefern äquimolare Mengen unterschiedlicher Verbindungen auch unterschiedlich große Signalfächen, weshalb zur Quantifizierung eine regelmäßige Kalibration aller untersuchten Substanzen durchgeführt wurde.

In der Regel wurde eine externe Kalibrationsreihe mit internem Standard (ISTD) verwendet. Der interne Standard wurde eingesetzt, um Verdampfungsverluste und Probenaufgabefehler korrigieren zu können. Beispielhaft wird nachfolgend eine Kalibration für die oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat (DPC) aufgeführt (vgl. Abschnitt 3.2). Für den zu untersuchenden Messbereich wurden sechs Standards mit Phenol (Edukt), Diphenylcarbonat (Produkt) sowie Naphthalin (ISTD) in einer definierten Menge Dichlormethan hergestellt (Tabelle 6.1). Die Einwaagen wurden experimentnah gewählt, sodass ein Umsatzbereich von 0–90% abgedeckt wurde. Bei den untersuchten Katalysereaktionen war ein Umsatzbereich von 20 bis 50% von besonderem Interesse.

**Tabelle 6.1:** Sollwerte der Kalibrationsstandards zur Quantifizierung der Katalyseexperimente zur oxidativen Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat.

Standard	1	2	3	4	5	6
Phenol in mmol	10.00	9.00	7.00	5.00	3.00	1.00
Diphenylcarbonat in mmol	0.00	0.50	1.50	2.50	3.50	4.50
entspricht Umsatz in %	0	10	30	50	70	90

**Alle Standards:** 2.50 mmol Naphthalin als ISTD; 28 g abs. Dichlormethan.

Jede Standardprobe wurde wie die zu quantifizierenden Proben zur Fehlerminimierung drei Mal injiziert. Über Ermittlung der Signalfächen aller Standards wurden die Kalibrationsgeraden wie nachfolgend gezeigt ermittelt:

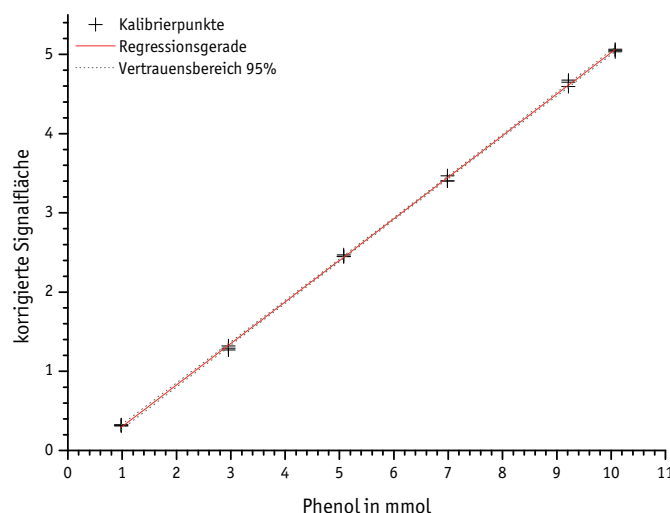
$$y_{i,k} = n_{ISTD,k} \cdot \frac{S_{i,k}}{S_{ISTD,k}} \quad (51)$$

$y_{i,k}$ : Y-Koordinate eines über den ISTD korrigierten Kalibrierpunktes für Substanz  $i$  des Kalibrationsstandards  $k$ ;  $n$ : Stoffmenge;  $s$ : Signalfläche.

$$x_{i,k} = n_{i,k} \quad (52)$$

$x_{i,k}$ : X-Koordinate eines Kalibrierpunktes für Substanz  $i$  des Kalibrationsstandards  $k$ ;  $n$ : Stoffmenge.

Über Gleichung 51 wurden die Ordinate eines jeden Messwertes berechnet. Dabei wurde die jeweils ermittelte Signalfläche einer Verbindung gegen die Signalfläche des internen Standards sowie der zugesetzten Stoffmenge des ISTD korrigiert. Die zugehörige Abszisse stellt die Stoffmenge der jeweiligen Verbindung dar (Gleichung 52). Durch Auftragung von  $y_{i,k}$  gegen  $x_{i,k}$  und Berechnung der linearen Regressionsgerade wurde die zugehörige Kalibrationsgerade ermittelt. Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft die Auftragung erhaltener Phenol-Messwerte der Standards 1–6 sowie die zugehörige Regressionsgerade.



**Abbildung 6.1:** Phenol-Kalibrationsgerade für die oxidative Carbonylierung von Phenol.

Die zu analysierende Autoklavenreaktion wurde bei der Probenvorbereitung identisch zu den Kalibrationsstandards mit ISTD versetzt und auf das nötige Volumen gebracht. Mit Hilfe der Geradengleichung, der ermittelten Signalflächen der untersuchten Analysenprobe sowie der zugesetzten Menge an ISTD lässt sich der Substanzgehalt in der unbekannten Probe bestimmen (53):

$$n_{i,p} = n_{ISTD,p} \cdot \frac{S_{i,p}}{S_{ISTD,p}} \cdot m^{-1} \quad (53)$$

$p$ : unbekannte Probe;  $m$ : Steigung der zugehörigen Regressionsgeraden.

Auf Basis der ermittelten Stoffmengen können Umsatz von Phenol (Gleichung 54), Ausbeute von DPC (Gleichung 55), Selektivität bezüglich DPC (Gleichung 56) sowie die Kata-



lysekennzahlen TON (*turnover number*, Gleichung 57) und TOF (*turnover frequency*, Gleichung 58) bestimmt werden:

$$U_{Phenol} = \frac{n_{0,Phenol} - n_{Phenol}}{n_{0,Phenol}} \cdot 100 \quad (\text{in Prozent}) \quad (54)$$

$U$ : Umsatz;  $n_0$ : eingesetzte Stoffmenge.

$$A_{DPC} = \frac{2n_{DPC}}{n_{0,Phenol}} \cdot 100 \quad (\text{in Prozent}) \quad (55)$$

$A$ : Ausbeute.

$$S_{DPC} = \frac{2n_{DPC}}{n_{0,Phenol} - n_{Phenol}} \cdot 100 = \frac{A_{DPC}}{U_{Phenol}} \cdot 100 \quad (\text{in Prozent}) \quad (56)$$

$S$ : Selektivität.

Es gilt zu beachten, dass bei der oxidativen Carbonylierung zwei Äquivalente Phenol in ein Äquivalent Diphenylcarbonat überführt werden, weshalb in den Gleichungen 55 und 56 der Faktor 2 eingeführt wurde.

$$TON = \frac{n_{DPC}}{n_{Katalysator}} \quad (57)$$

$$TOF = \frac{n_{DPC}}{n_{Katalysator} \cdot t} = TON \cdot t^{-1} \quad (58)$$

$t$ : Katalysezeit in Stunden.

Die Katalysekenzahlen TON und TOF beschreiben die Qualität eines Katalysators bei bestimmten Bedingungen. TON gibt die Zahl der durchlaufenen Katalysezyklen je Katalysatormolekül an. Wird ein ausreichender Bemessungszeitraum und eine ausreichende Substratmenge zur Verfügung gestellt, spiegelt die TON die Katalysatorlebensdauer wieder, sofern kein weiterer Umsatz mehr zu beobachten ist. Die TOF ist die auf eine Zeiteinheit reduzierte TON und gibt deshalb die Katalysegeschwindigkeit an. Bei einer nicht autokatalytischen Katalyse ohne Initiierungsphase ist die TOF zu Beginn hoch und nimmt dann stetig ab. Daher muss bei Vergleichen mit Literaturwerten der zur Ermittlung des TOF-Wertes herangezogene Zeitraum beachtet werden.

### – GC/RGD –

Zur Wasserstoff-Quantifizierung wurde ein SHIMADZU GC-8A gekoppelt mit einem RGD2 (Gas Reduction Detector) der Firma TRACE ANALYTICAL eingesetzt. Die Untersuchungen wurden von Dr. KASTER in der AG Prof. THAUER am Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie in Marburg durchgeführt. Der Nachweis im Gas Reduction Detector beruht auf der Reduktion von HgO zu Hg durch reduzierende Gase wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid. Trifft eines dieser Gase in die auf 260–300 °C heiße HgO-Reaktoreinheit, werden Quecksilberdämpfe freigesetzt, die wiederum in einer UV-Detektor-Zelle quantifiziert werden können. Die gaschromatographische Auftrennung der beiden Gase war notwendig, da bei

den untersuchten Proben neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid enthalten war. Beide Gase sind gleichermaßen in der Lage, HgO zu Quecksilberdampf zu reduzieren. Kalibriert wurde das System mit zertifizierten Gasgemischen, die einen Wasserstoffgehalt von 50 ppm beziehungsweise 1000 ppm auswiesen.

### High-performance-liquid-chromatographie

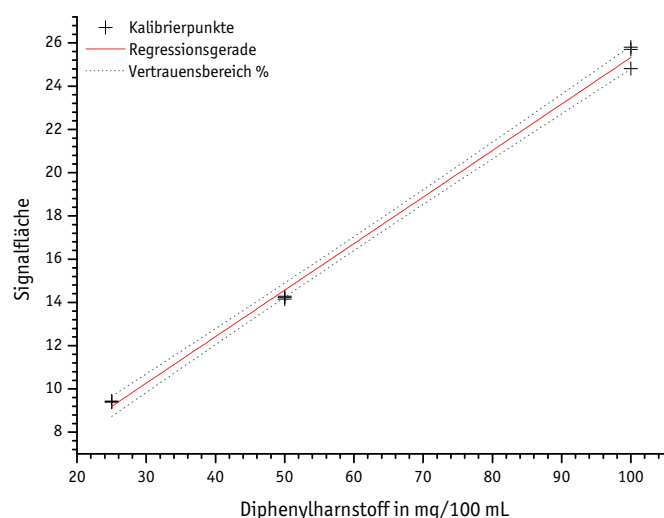
Für HPLC/UV-VIS-Messungen wurden eine GYNKOTEK High Precision Pump Model 480 gekoppelt mit einem GYNKOTEK-Detektor HPLC UVD 160 S verwendet. Alle Messungen erfolgten bei  $\lambda = 225$  nm. Als Trennsäule wurde eine MACHEREY NAGEL Nucleosil 120-3 C18 (4 mm x 250 mm) eingesetzt. Dabei wurde als Eluent ein Wasser/Methanol-Gemisch mit einem Verhältnis von 40:60 verwendet. Die Auftrennung erfolgte bei einer konstanten Flussrate von 0.35 mL/min. Steuerung sowie Auswertung erfolgte softwaregestützt via Chromeleon Version 6.80 der Firma DIONEX.

**Tabelle 6.2:** Sollwerte der Kalibrationsstandards zur Quantifizierung von Diphenylharnstoff mittels HPLC/UV-VIS.

Standard	1	2	3
Diphenylharnstoff in mg/100 mL	25	50	100
entspricht Ausbeute in %*	23	46	94

\* bei gleicher Verdünnung von Probe und Kalibrationsstandards.

Die Flüssigchromatographie wurde für die Quantifizierung des gebildeten Diphenylharnstoffs bei der Umsetzung des Carbamoylintermediats [Co(salen)C(O)NHPh] **49** mit Anilin verwendet. Kalibriert wurde extern mit drei Standards (Tabelle 6.2), welche über eine Verdünnungsreihe hergestellt wurde. Die Standardproben wie auch die Reaktionsmischung wurden für die Untersuchung mit dem Eluenten (Wasser/Methanol-Gemisch 40:60) stark verdünnt. Jede Probe wurde zur Fehlerminimierung drei Mal gemessen. Die resultierenden Signalflächen jeder Standardmessung wurden gegen die Konzentration aufgetragen. Abbildung 6.3 zeigt das zugehörige Diagramm sowie die ermittelte Kalibrationsgerade. Über die Geradengleichung und die Signalflächen der Probenmessungen wurde der Gehalt von Diphenylharnstoff ermittelt. Aufgrund der wenigen Kalibrierstandards sowie der Qualität der Kalibration resultiert eine relativ hohe Ungenauigkeit des ermittelten DPU-Probenwertes.



**Abbildung 6.2:** HPLC-Kalibration für Diphenylharnstoff aus der Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]$  mit Anilin.

## Dünnschichtchromatographie

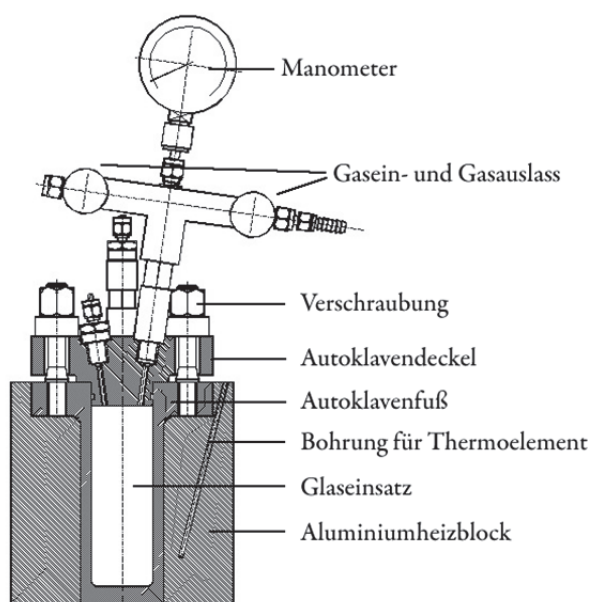
Die Reaktionskontrolle bei der Synthese organischer Liganden wurde mittels Dünnschichtchromatographie (DC) durchgeführt. Verwendet wurden Fertigplatten des Typs DC Kieselgel 60 F254 der Firma MERCK. Bei Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) war eine Detektion der einzelnen Substanzen aufgrund der entsprechenden Fluoreszenzlöschung möglich. Die angegebenen  $R_f$ -Werte entsprechen dem Quotienten aus Laufstrecke der Substanz und Laufstrecke der mobilen Phase.

## Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrische Untersuchung wurde mit einer RHD INSTRUMENTS microcell HC Messzelle, ausgestattet mit einem RHD INSTRUMENTS Temperaturcontroller, durchgeführt. Als Schnittstelle wurde ein IVIUM TECHNOLOGIES IVIUMSTAT Electrochemical Interface & Impedance Analyser eingesetzt. Als Elektroden dienten Platinelektroden im Abstand von  $30 \mu\text{m}$ . Die Arbeitselektrode wies einen Durchmesser von  $0.25 \text{ mm}$  auf. Als Lösungsmittel wurde entgastes, über Molsieb  $4 \text{ \AA}$  getrocknetes und destilliertes DMSO eingesetzt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (*for electrochemical analysis*) mit einer Konzentration von  $50.0 \text{ mmol/L}$  zugegeben. Die Messung erfolgte gegen eine Platin Pseudo-Referenzelektrode, wobei die Standardpotentiale  $E^\circ$  in Bezug auf Ferrocen als Standard ermittelt wurden. Die Probenvorbereitung wie auch die Messung fanden bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre statt. Zur Steuerung und Auswertung wurden die Softwareprodukte IviumSoft 1.926 der Firma IVIUM TECHNOLOGIES sowie Origin 8 der Firma ORIGINLAB verwendet.

## 6.4. Autoklavenreaktionen

Sämtliche Druckreaktionen (ausgenommen Versuche mit Online-ATR-IR) wurden in 100 mL V4A-Edelstahlautoklaven durchgeführt (Abbildung 6.3), welche von den zentralen Feinmechanischen Werkstätten der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie) gefertigt wurden. Feste und flüssige Substanzen (wie Katalysatoren, Additive und Lösungsmittel) wurden in einem passgenauen Glaseinsatz (sog. Glasliner) eingewogen. Nach Zugabe eines Magnetrührstabs wurde der Glaseinsatz sofort in den Autoklavenbecher überführt. Dieser wurde mit dem Autoklavendeckel versehen und handfest verschraubt. Für eine optimale Dichtung über den gesamten Temperatur- und Druckbereich wurden EPDM-O-Ringe der Firma CLEFF DICHTUNG eingesetzt. Die Reaktivgase Sauerstoff (verdichtet) und Kohlenmonoxid (verdichtet) wurden nacheinander über eine Zuleitung am Gaseinlass aufgedrückt. Zur Verfolgung des Druckverlaufs stand ein Manometer (maximale Anzeige 100 bar) zur Verfügung. Die nötige Reaktionstemperatur wurde über einen passgenauen Aluminiumblock und mit Hilfe eines Heizrührgerätes MR 3003 der Firma HEIDOLPH bereitgestellt. Über ein Pt-100-Thermoelement im Aluminiumheizblock erfolgte die Temperatur-Regelung. Zum schnellen Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Heizblock vor Einsetzen des Autoklaven vorgeheizt. Dadurch wurde die Reaktionstemperatur innerhalb von 10 min nach Einsetzen des beschickten Autoklaven erreicht. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Autoklav in einem Eisbad zügig abgekühlt.



**Abbildung 6.3:** Skizze des verwendeten Edelstahlautoklaven (links) sowie Foto des Autoklaveneinsatzes für Reaktionen im Mikro-Maßstab (rechts).

Bei Reaktionen, die unter Sauerstoff- und/oder Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wurden, wurde der Autoklav entweder in einer Glovebox bestückt und zusammengebaut

oder am Feinvakuum zunächst evakuiert und anschließend wurden im Schutzgasgegenstrom die nötigen Reagenzien zugeführt.

### – Druckreaktionen im Mikromaßstab –

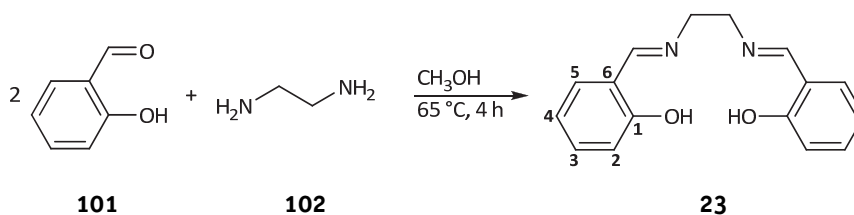
Um Druckreaktionen in Mikromaßstab durchzuführen, wurde ein passgenauer V4A-Edelstahleinsatz (Abbildung 6.3), ebenfalls von den zentralen Feinmechanischen Werkstätten der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie) hergestellt, verwendet. Dieser verfügt über fünf Bohrungen für Standard-GC-Vials 8-425 (12 mm x 32 mm; PHENOMENEX Vials 2.0 mL AR0-3810-12), die mit passenden Magnetührstäbchen (6 mm x 3 mm) und Deckel mit vorgeschlitzten Teflon-/Silikonsepten (PHENOMENEX Cap 8-425 preslit PTFSE/silicone septa AR0-8877-12) ausgestattet wurden. Durch die Verwendung der vorgeschlitzten Deckel wurde ein Druckausgleich ohne Zerplatzen der Glasvials ermöglicht.

### – Druckreaktionen mit Online-ATR-IR-Verfolgung –

Die Druckreaktionen mit Online-ATR-IR-Verfolgung wurden in einem 160 ml Druckreaktor mit einer Höhe (innen) von 5.08 cm sowie einem Innendurchmesser von 6.35 cm ohne die Verwendung eines Glaseinsatzes durchgeführt. Erhitzt wurde über einen elektrischen Heizmantel (525 Watt). Zusätzlich verfügte der Autoklav über eine Gegenkühlung in Form eines spiralförmig gebogenen Tauchrohrs, welches über ein Magnetventil kontrolliert mit Kühlwasser der Temperatur 10 °C durchströmt werden konnte. Neben einem Thermofühler (innen) waren eine Gaszufuhr sowie ein Einleitrohr (Zuführung über eine HPLC-Pumpe) angebracht. Gerührt wurde mittels eines sogenannten Begasungsrührers, eines Hohlwellenrührers, welcher über einen Gaseinlass am oberen Ende des Rührkörpers sowie vier Gasauslässe an den Rührarmen verfügte. Bei sehr hoher Rührgeschwindigkeit entstand an den Gasauslässen ein starker Sog, der durch Ansaugen der Gasmischung ausgeglichen wurde. Dadurch wurde für eine erhöhte Gaskonzentration in der flüssigen Phase gesorgt.

## 6.5. Synthesevorschriften zur Ligandendarstellung und Darstellung organischer Verbindungen

### Darstellung von H<sub>2</sub>(salen)<sup>[15]</sup>



Eine Lösung aus 15.6 mL Salicylaldehyd **101** (149.0 mmol, 2.0 eq) in 200 mL Methanol wurde unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurden 5.0 mL Ethylendiamin **102**

(74.5 mmol, 1.0 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei schlagartig ein leuchtend gelber Feststoff ausfiel. Der erhaltene Feststoff wurde abgetrennt, mit kaltem Methanol gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 18.2 g (67.8 mmol, 91%; Lit.<sup>[15]</sup> 74–95%), gelbes Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 291.1104, gef.: 291.1101.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.91 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.79–6.90 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.18–7.28 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 8.33 (s, 2H, HC=N), 13.16 (br, 2H, OH).

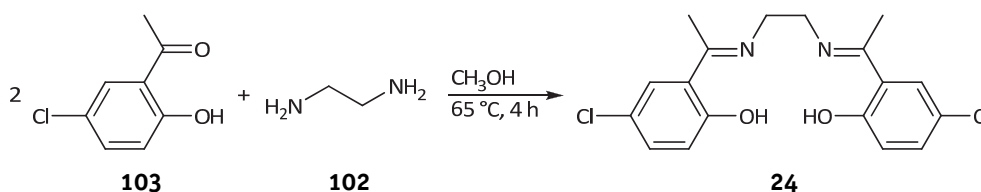
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 59.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 116.9 (C2), 118.6 (C4), 131.4 (C6), 132.1 (C5), 132.4 (C3), 161.0 (C1), 166.5 (C=N).

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (268.31 g/mol) in Gew%

berechnet: C 71.62 H 6.01 N 10.44

gefunden: C 71.45 H 6.17 N 10.48.

### Darstellung von H<sub>2</sub>(α-CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)<sup>[16]</sup>



**Darstellung analog zu 23, Ansatzgröße:** 4.78 g 2-Hydroxy-5-chloroacetophenon **103** (28.0 mmol, 2.0 eq); 939 µL Ethylendiamin **102** (14.0 mmol, 1.0 eq); 100 mL Methanol.

**Ausbeute:** 4.90 g (13.4 mmol, 96%), hellgelbe Nadeln.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 365.0818, gef.: 365.0824.

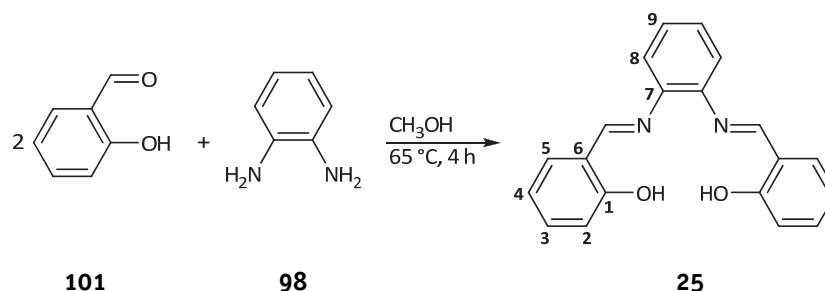
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 2.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H2), 6.84 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 2H, H3), 7.14 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H, H5), 15.49 (s, 2H, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 14.4 (CH<sub>3</sub>), 49.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 119.4 (C2), 119.6 (C<sub>Ar</sub>), 121.2 (C<sub>Ar</sub>), 127.1 (C5), 131.7 (C3), 161.3 (HC=N), 171.5 (C1).

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (364.25 g/mol) in Gew%

berechnet: C 59.19 H 4.97 N 7.67

gefunden: C 59.01 H 4.94 N 7.66.

**Darstellung von H<sub>2</sub>(salophen)<sup>[17]</sup>**

**Darstellung analog zu 23, Ansatzgröße:** 6.60 mL Salicylaldehyd **101** (63.2 mmol, 2.0 eq); 3.42 g *o*-Phenyldiamin **98** (31.6 mmol, 1.0 eq); 150 mL Methanol.

**Ausbeute:** 8.72 g (27.5 mmol, 96%; Lit.<sup>[17]</sup> 88%), oranges Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 317.1285, gef.: 317.1282.

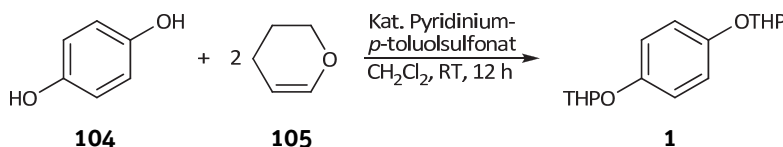
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 6.50–7.62 (m, 12H, H<sub>Ar</sub>), 7.82 (s, 2H, HC=N), 13.21 (br, 2H, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 116.6 (C2), 119.0 (C6), 119.4 (C4), 119.6 (C10), 127.7 (C9), 132.3 (C5), 133.3 (C3), 142.2 (C8), 160.3 (C1), 163.9 (C=N).

**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (316.35 g/mol) in Gew%

berechnet: C 75.93 H 5.10 N 8.85

gefunden: C 75.84 H 5.07 N 8.85.

**Darstellung von 1,4-Bis(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)benzol<sup>[1]</sup>**

Bei Raumtemperatur wurden 22.0 g Hydrochinon **104** (200.0 mmol, 1.0 eq) in 130 mL Dichlormethan suspendiert, mit 50.5 g 3,4-Dihydro-2H-pyran **105** (600.0 mmol, 3.0 eq) sowie 101 mg Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (0.4 mmol, 0.2 mol%) versetzt und für 12 h gerührt. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus der abgetrennt und mit Dichlormethan gewaschen wurde. Das Filtrat wurde mit 500 mg Kaliumcarbonat sowie 500 µL Pyridin versetzt. Im Anschluss wurde die Mischung mit 200 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der erhaltene weiß-braune Rückstand wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

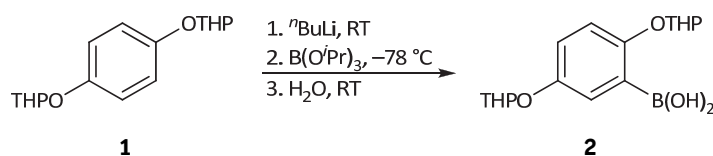
**Ausbeute:** 27.3 g (98.1 mmol, 49%; Lit.<sup>[1]</sup> 96%), weißer Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 301.1410, gef.: 301.1412.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.54–1.75 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (td,  $J = 5.3, 3.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.91–2.07 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.54–3.63 (m, 2H,  $\text{OCHH}$ ), 3.93 (ddd,  $J = 12.2, 9.1, 3.3$  Hz, 2H,  $\text{OCHH}$ ), 5.30 (t,  $J = 3.3$  Hz, 2H,  $\text{OCHO}$ ), 6.97 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 62.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 97.2 ( $\text{OCHO}$ ), 117.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 151.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

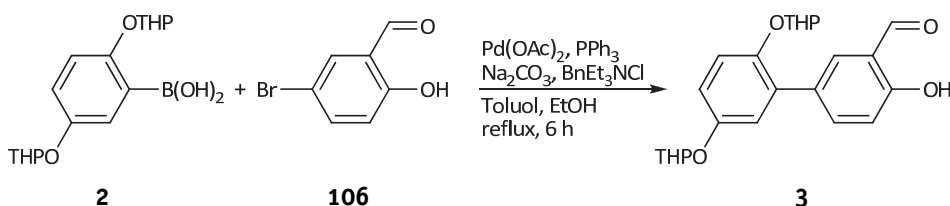
### Darstellung von [2,5-Bis(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl]boronsäure<sup>[1]</sup>



Das geschützte Hydrochinon **1** (7.50 g, 26.9 mmol, 1.0 eq) wurde in 70 mL Tetrahydrofuran suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 16.9 mL  $n$ -Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan, 26.9 mmol, 1.0 eq) versetzt. Nach 1 h Rühren wurde die Mischung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 12.4 mL Tri(*iso*-propyl)borat (53.9 mmol, 2.0 eq) versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und im Anschluss für 90 min gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

**Ausbeute:** 9.0 g Rohprodukt, gelbes zähes Öl.

### Darstellung von 5-[2,5-Bis(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl]salicylaldehyd<sup>[1]</sup>



Die Boronsäure **2** (9.00 g Rohprodukt, ca. 1.2 eq) wurde zusammen mit 4.49 g 5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyd **106** (22.3 mmol, 1.0 eq) in 80 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus 7.11 g Natriumcarbonat (67.0 mmol, 3.0 eq) und Benzyltriethylammoniumchlorid (255.0 mg, 1.1 mmol, 5.0 mol%) in 30 mL entgastem Wasser zugegeben. Danach wurde mit 30 mL Ethanol sowie einer Suspension aus 25.1 mg Palladiumacetat (0.11 mmol, 0.5 mol%) und 117.0 mg Triphenylphosphin (0.45 mmol, 2.0 mol%)



in 20 mL Toluol versetzt. Die Mischung wurde 6 h unter Rückfluss gekocht und danach abgekühlt. Der ausgefallene schwarze Feststoff wurde abgetrennt und das Zweiphasengemisch aufgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung verdünnt und mit Ethylacetat (3 x 110 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung (2 x 100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der resultierende Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Pentan:Ethylacetat 9:1) gereinigt.

**Ausbeute:** 5.57 g (14.0 mmol, 52% über zwei Stufen ausgehend von Verbindung **1**; Lit.<sup>[1]</sup> 94%), hellgelbes Öl.

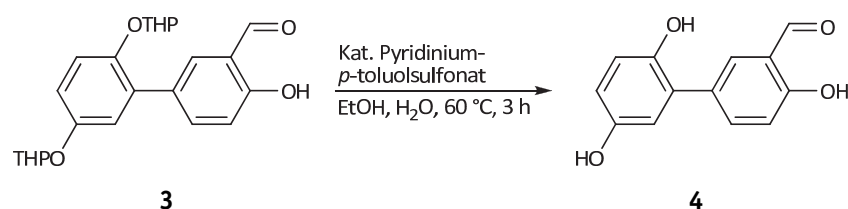
**R<sub>f</sub>** (Pentan:Ethylacetat 9:1) = 0.59.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 421.1627, gef.: 421.1632.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.49–1.89 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 3.50–3.66 (m, 2H, OCHH), 3.71–3.85 (m, 1H, OCHH), 3.94 (ddd, *J* = 12.4, 9.1, 3.3 Hz, 1H, OCHH), 5.28 (m, 1H, OCHO), 5.38 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H, OCHO), 6.96–7.08 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.78 (pd, *J* = 4.6, 2.4, 2.3 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 9.92 (s, 1H, OH), 11.02 (s, 1H, CHO).

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 18.0 (CH<sub>2</sub>), 18.8 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 62.0 (OCH<sub>2</sub>), 62.0 (OCH<sub>2</sub>), 97.0 (OCHO), 97.5 (OCHO), 116.5 (C<sub>Ar</sub>), 116.6 (C<sub>Ar</sub>), 116.9 (C<sub>Ar</sub>), 117.3 (C<sub>Ar</sub>), 118.5 (C<sub>Ar</sub>), 118.5 (C<sub>Ar</sub>), 120.3 (C<sub>Ar</sub>), 130.4 (C<sub>Ar</sub>), 130.5 (C<sub>Ar</sub>), 134.5 (C<sub>Ar</sub>), 138.5 (C<sub>Ar</sub>), 148.6 (C<sub>Ar</sub>), 152.0 (C<sub>Ar</sub>), 160.6 (C<sub>Ar</sub>), 196.7 (CHO).

### Darstellung von 5-(2,5-Dihydroxyphenyl)salicylaldehyd<sup>[1]</sup>



Der geschützte Salicylaldehyd **3** (5.57 g, 14.0 mmol, 1.0 eq) wurde in 65 mL Ethanol gelöst und mit 7 mL Wasser versetzt. Anschließend wurden 70.3 mg Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (0.28 mmol, 2 mol%) zugegeben und die Mischung bei 60 °C für 3 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 220 µL Pyridin (2.80 mmol, 20 mol%) gestoppt. Bei maximal 30 °C wurde unter verminderten Druck eingeeengt. Anschließend wurde Chloroform zugegeben wobei die Mischung gelb und trüb wurde. Da kein Feststoff auskristallisierte, wurde erneut eingeeengt, in wenig Ethanol aufgenommen und mit Chloroform sowie Pentan versetzt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, der abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet wurde.

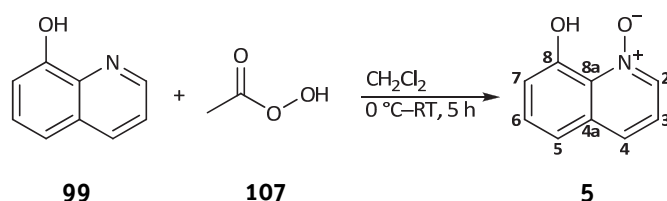
**Ausbeute:** 2.35 g (10.2 mmol, 73%; Lit.<sup>[1]</sup> 98%), gelber Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; *m/z* ber.: 229.0506, gef.: 229.0509.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.56 (dd,  $J$  = 8.6, 3.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.65 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 6.73 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.01 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.70 (dd,  $J$  = 8.6, 2.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.81 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.78 (s, 1H, OH), 8.83 (s, 1H, OH), 10.28 (s, 1H, OH), 10.72 (s, 1H, CHO).

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 114.8 (C<sub>Ar</sub>), 115.8 (C<sub>Ar</sub>), 116.7 (C<sub>Ar</sub>), 116.7 (C<sub>Ar</sub>), 121.7 (C<sub>Ar</sub>), 126.6 (C<sub>Ar</sub>), 129.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.9 (C<sub>Ar</sub>), 137.0 (C<sub>Ar</sub>), 146.6 (C<sub>Ar</sub>OH), 150.1 (C<sub>Ar</sub>OH), 159.4 (C<sub>Ar</sub>OH), 191.7 (CHO).

### Darstellung von 1-Oxy-8-hydroxychinolin<sup>[2]</sup>



Zu einer Lösung aus 8-Hydroxychinolin **99** (50.0 g, 344 mmol) in 325 mL Dichlormethan wurden bei 0 °C 75.1 mL verdünnte Peressigsäure (Fluka, ~39 % in wässriger Essigsäure, 440 mol) tropfenweise zugegeben, wobei die gelbe Lösung tiefrot wurde. Nach Erwärmen und 5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung aus Natriumdisulfit (14.0 g, 74 mmol) in 20 mL Wasser tropfenweise zugegeben. Hierbei färbte sich die Lösung dunkelgelb bis schwarz. Die organische Phase wurde nacheinander mit 1 M Salzsäure (ca. 300 mL), ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (ca. 200 mL), ges. Kaliumcarbonat-Lösung (ca. 150 mL) und ges. Natriumchlorid-Lösung (ca. 200 mL) gewaschen. Die gelbbraune Lösung wurde zur Reinigung mit Kieselgel (5 g, Kieselgel 60 für die Säulenchromatographie, 0.063–0.200 mm) und zum Trocknen mit Natriumsulfat versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein gelber bis leicht bräunlicher Feststoff erhalten, der am Feinvakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 42.4 g (263 mmol, 76%; Lit.<sup>[2]</sup> 33%), gelber Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>;  $m/z$  ber.: 162.0550, gef.: 162.0553; [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>;  $m/z$  ber.: 184.0369, gef.: 184.0374.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.09 (dd,  $J$  = 7.9, 1.1 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 7.24–7.29 (m, 2H, H<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>), 7.51 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.81 (dd,  $J$  = 8.5, 0.6 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 8.26 (dd,  $J$  = 6.1, 1.0 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 15.09 (s, 1H, OH).

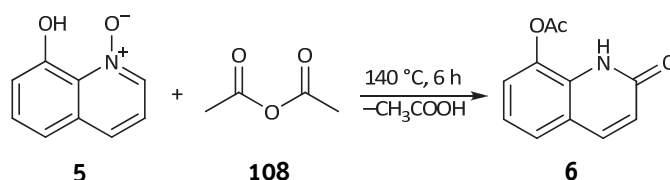
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 114.6 (C<sub>7</sub>), 116.6 (C<sub>5</sub>), 120.3 (C<sub>3</sub>), 129.4 (C<sub>4</sub>), 129.7 (C<sub>4a</sub>), 130.3 (C<sub>6</sub>), 132.1 (C<sub>8a</sub>), 134.3 (C<sub>2</sub>), 153.8 (C<sub>8</sub>).

**Elementaranalyse:**  $C_9H_7NO_2$  (161.16 g/mol) in Gew%

berechnet: C 67.07 H 4.38 N 8.69

gefunden: C 67.14 H 4.19 N 8.63.

### Darstellung von 8-Acetoxy-1*H*-chinolon<sup>[2]</sup>



Es wurden 15.0 g 1-Oxy-8-hydroxychinolin **5** (93.1 mmol) in 230 mL Essigsäureanhydrid **108** (2.4 mol, exc.) suspendiert und für 6 h bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Die orangefarbene Suspension wurde zunehmend zu einer schwarzen Lösung. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung zwei Tage gerührt, wobei aus der hellbraunen Reaktionsmischung ein grauer Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit 15 mL Ethanol gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 10.7 g (52.7 mmol, 57%; Lit.<sup>[2]</sup> 39%), grauer Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{11}H_9NO_3+Na]^+$ ;  $m/z$  ber.: 226.0480, gef.: 226.0478.

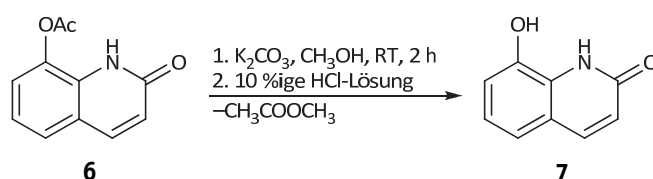
**$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.54 (s, 3H,  $CH_3$ ), 6.66 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H3), 7.20 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H6), 7.35 (dd,  $J = 7.9, 1.3$  Hz, 1H, H7), 7.43 (dd,  $J = 7.9, 1.3$  Hz, 1H, H5), 7.78 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H4), 10.92 (bs, 1H, NH).

**Elementaranalyse:**  $C_{11}H_9NO_3$  (203.19 g/mol) in Gew%

berechnet: C 65.02 H 4.46 N 6.89

gefunden: C 64.63 H 4.43 N 6.81.

### Darstellung von 8-Hydroxy-1*H*-chinolon<sup>[2]</sup>



Zu einer Suspension aus 11.8 g 8-Acetoxy-1*H*-chinolon **6** (58.1 mmol, 1.0 eq) in 350 mL Methanol wurden 8.9 g Kaliumcarbonat (64.4 mmol, 1.1 eq) zugegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung von weiß in ein mattes gelb änderte. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vollständig eingeeengt und der Rückstand mit 300 mL Wasser wieder aufgenommen. Nach vorsichtiger Zugabe von 80 mL 10 %iger Salzsäure verfärbte sich die Suspension milchig-weiß. Der ausgefallene graue Feststoff wurde abgetrennt, mit etwas Wasser gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 9.2 g (57.1 mmol, 98%; Lit.<sup>[2]</sup> 93%), grauer Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 184.0369, gef.: 184.0373.

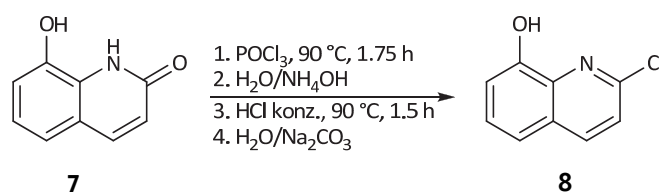
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.48 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H, H3), 6.94 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H, H7), 7.00 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H6), 7.10 (dd, *J* = 7.4, 1.7 Hz, 1H, H5), 7.84 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H, H4), 10.42 (bs, 1H, NH).

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (161.16 g/mol) in Gew%

berechnet: C 67.07 H 4.38 N 8.69

gefunden: C 66.07 H 4.31 N 8.72.

### Darstellung von 2-Chloro-8-hydroxychinolin<sup>[2]</sup>



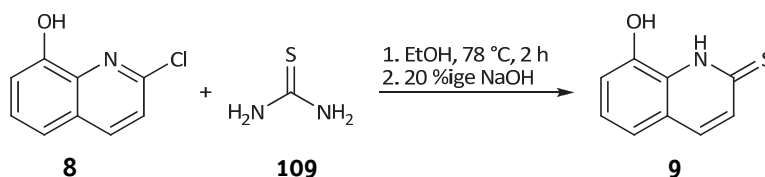
Bei 0 °C wurden 13.9 g 8-Hydroxy-1*H*-chinolon **7** (86.3 mmol, 1.0 eq) in 110 mL Phosphorylchlorid (1.2 mol, 14.0 eq) suspendiert. Die graue Suspension wurde für 2 h auf 90 °C erhitzt, wobei sich nach etwa 20 min eine klare dunkelbraune Lösung bildete. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde diese vorsichtig in eine Mischung aus 385 mL 25 %iger Ammoniumhydroxid-Lösung und 900 g Eis gegeben. Dabei bildete sich ein weißer bis rosafarbener Feststoff, der abgetrennt und bei 0 °C in 275 mL konz. Salzsäure aufgelöst wurde. Die resultierende gelb-bräunliche Lösung wurde für 1.5 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung aus 250 g Natriumcarbonat in 1.7 L Wasser solange vorsichtig zugegeben, bis keine Schaumbildung mehr erfolgte. Es fiel ein beiger Feststoff aus, der abgetrennt und in 275 mL Methanol wieder aufgelöst wurde. Die bräunlich-grüne Lösung wurde für 15 min gerührt und der entstehende dunkelgraue Feststoff abgetrennt und verworfen. Zu der Mutterlauge wurden 800 mL Wasser gegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Dieser hell-beige Feststoff wurde abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 7.5 g (41.8 mmol, 48%; Lit.<sup>[2]</sup> 41%), beiger Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ClNO+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 180.0211, gef.: 180.0212;

[C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ClNO+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 202.0030, gef.: 202.0042.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.22 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H, H7), 7.34 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H, H5), 7.43 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H3), 7.47 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, H6), 7.67 (bs, 1H, OH), 8.11 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1H, H4).

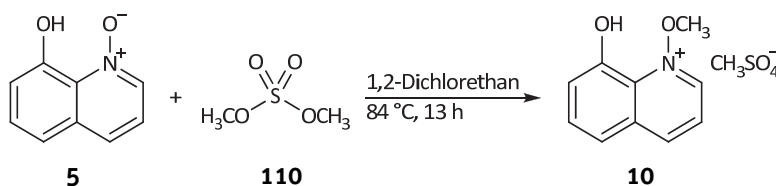
**Darstellung von 8-Hydroxy-1*H*-thiochinolon<sup>[3]</sup>**

Zu einer braunen Lösung aus 7.33 g 2-Chloro-8-hydroxychinolin **8** (40.8 mmol, 1.0 eq) in 90 mL trockenem Ethanol wurden 6.69 g Thioharnstoff **109** (87.8 mmol, 2.2 eq) zugegeben. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde immer klarer und es bildete sich eine hellbraune Lösung. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in 275 mL Wasser gegeben und mit 20 %iger Natronlauge auf pH = 8 eingestellt. Dabei fiel ein gelbgrüner Feststoff aus, der abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde für drei Tage bei 4 °C gelagert, wobei der pH-Wert nach zwei Tagen erneut auf 8 gebracht wurde. Der so nachgefällte Niederschlag wurde abfiltriert. Die vereinigten Feststoffe wurden am Feinvakuum getrocknet. Es konnte ein gelber, sehr voluminöser Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 6.45 g (36.4 mmol, 89%; Lit.<sup>[3]</sup> 58%), gelber Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NOS}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 200.0141, gef.: 200.0144.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.05 (dd,  $J = 7.6, 1.5$  Hz, 1H, H7), 7.18 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H6), 7.24 (dd,  $J = 5.5, 1.3$  Hz, 1H, H5), 7.28 (d,  $J = 9.1, 1.7$  Hz, 1H, H3), 7.80 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H, H4), 10.78 (bs, 1H, OH/NH), 11.86 (bs, 1H, OH/NH).

**Darstellung von 1-Methoxy-8-hydroxychinolin-methylsulfat<sup>[4]</sup>**

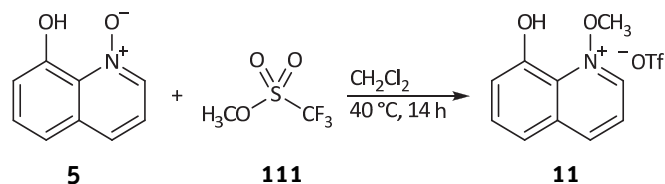
Es wurden 5.32 g 1-Oxy-8-hydroxychinolin **5** (33.0 mmol, 1.0 eq) in 25 mL 1,2-Dichlorethan gelöst. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelb-orange Lösung tropfenweise mit 6.5 mL Dimethylsulfat **110** (70 mmol, 2.1 eq) versetzt und für 15 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile am Feinvakuum weitgehend entfernt.

**Ausbeute:** 3.71 g (12.9 mmol, 39%; Lit.<sup>[4]</sup> 95%), schwarzes, zähes Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.67 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ), 7.81–7.84 (m, 3H, H5/H6/H7), 7.92 (dd,  $J = 8.5, 6.2$  Hz, 1H, H3), 8.97 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H4),

9.17 (dd,  $J = 6.2, 1.5$  Hz, 1H, H2). Die Hydroxyfunktionalität konnte nicht detektiert werden.

### Darstellung von 1-Methoxy-8-hydroxychinolin-triflat<sup>[neu]</sup>[348]



Zu einer dunkelbraunen Lösung aus 8.00 g 1-Oxy-8-hydroxychinolin **5** (49.6 mmol, 1.0 eq) in 80 mL Dichlormethan wurden bei 0 °C 7.00 mL Methyltriflat **111** (64.4 mmol, 1.3 eq) tropfenweise zugegeben. Nach 15 min Rühren bei 0 °C wurde die Lösung für 5.5 h unter Rückfluss erhitzt. Hierbei wurde die Lösung zunächst dunkler und bei 40 °C fiel zunehmend ein gelber Feststoff aus. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Es wurde für weitere 7 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene hell-gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit etwa 100 mL Diethylether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 14.12 g (43.4 mmol, 88%), hell-gelber Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 176.0706, gef.: 176.0706.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.42 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.69 (dd,  $J = 6.2, 3.0$  Hz, 1H, H7), 7.86–7.89 (m, 2H, H5/H6), 7.95 (dd,  $J = 8.5, 6.2$  Hz, 1H, H3), 8.89 (bs, 1H, OH), 9.00 (dd,  $J = 8.5, 1.3$  Hz, 1H, H4), 9.17 (dd,  $J = 6.2, 1.3$  Hz, 1H, H2).

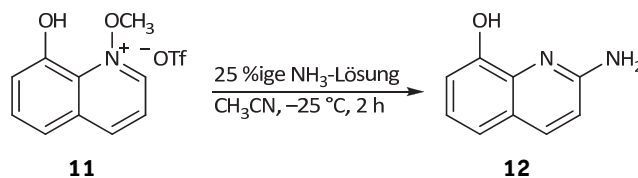
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 71.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 122.5 (C7), 122.5 (C5), 122.8 (C3), 128.0 (C4a), 132.7 (C6), 134.6 (C8a), 145.7 (C2), 148.1 (C4), 148.1 (C8).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_5\text{S}$  (325.26 g/mol) in Gew%

berechnet: C 40.62 H 3.10 N 4.31

gefunden: C 40.58 H 2.97 N 4.29.

### Darstellung von 2-Amino-8-hydroxychinolin<sup>[5]</sup>



2.50 g Triflat-Salz **11** (7.69 mmol) wurden in 15 mL Acetonitril gelöst und auf –25 °C gekühlt. Diese Mischung wurde bei –25 °C langsam zu einer 25 %igen  $\text{NH}_3$ -Lösung (10 mL) getropft, wobei diese rot wurde. Nach 2 h Rühren bei –8 °C wurde die braune

Suspension kalt filtriert und der erhaltene Feststoff mit einer Mischung aus Wasser/Acetonitril 1:1 gewaschen. Der beigefarbene Feststoff wurde am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.46 g (0.29 mmol, 38%; Lit.<sup>[5]</sup> 47%), beiger Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 161.0709, gef.: 161.0710.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 6.41 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.78 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 6.87 (dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 6.99 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.09 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 7.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H<sub>4</sub>).

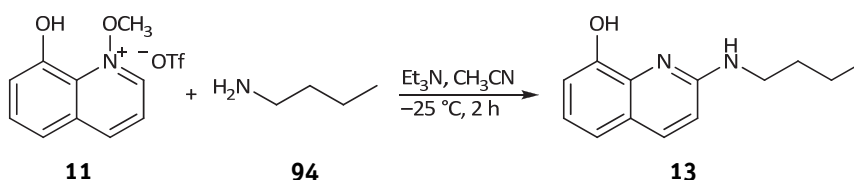
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 110.5 (C<sub>7</sub>), 112.8 (C<sub>3</sub>), 117.6 (C<sub>5</sub>), 121.6 (C<sub>6</sub>), 122.8 (C<sub>4a</sub>), 137.1 (C<sub>4</sub>), 137.3 (C<sub>8a</sub>), 150.0 (C<sub>8</sub>), 157.0 (C<sub>2</sub>).

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (160.17 g/mol) in Gew%

berechnet: C 67.49 H 5.03 N 17.49

gefunden: C 67.09 H 4.93 N 17.46.

### Darstellung von 2-*n*-Butylamino-8-hydroxychinolin<sup>[6]</sup>



Eine Lösung von 623  $\mu$ L *n*-Butylamin **94** (6.30 mmol, 1.0 eq) und 1.76 mL Triethylamin (12.60 mmol, 2.0 eq) in 5 mL Acetonitril wurde bei 0 °C zu einer Lösung aus 2.1 g Triflat-Salz **11** (6.30 mmol, 1.0 eq) in 15 mL Acetonitril zugetropft. Dabei wurde die gelbliche Mischung sofort rötlich, später bräunlich. Es wurde weiter bei 0 °C gerührt und nach 1 h wurde die Suspension auf Raumtemperatur gebracht. Nach 12 h Rühren wurde die Lösung bis auf 5 mL eingeeengt und mit 15 mL Dichlormethan sowie 20 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde mit 2 x 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit etwa 25 mL Wasser und 25 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der zunächst ölige Rückstand bei 80 °C am Feinvakuum getrocknet. Nach etwa zwei Tagen wurde ein bräunliches, festes Produkt erhalten.

**Ausbeute:** 1.11 g (5.13 mmol, 82%), brauner Feststoff.

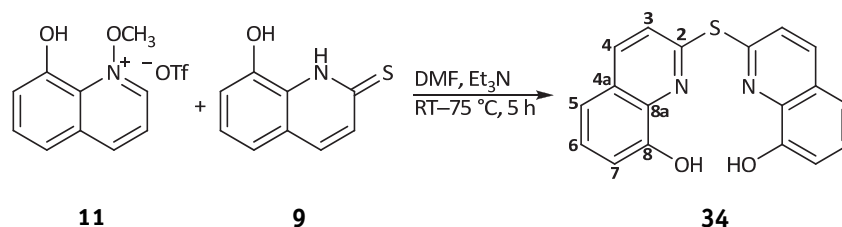
**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 217.1335, gef.: 217.1333.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.34–1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50–1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Et), 3.47 (dd, *J* = 12.5, 6.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 6.76 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 6.88 (dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, H<sub>7</sub>), 6.97 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 7.05 (m, 2H, H<sub>5</sub>, NH), 7.79 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 8.35 (s, 1H, OH).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 39.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 110.2 (C7), 113.5 (C3), 117.4 (C5), 121.1 (C6), 122.4 (C4a), 136.1 (C4), 137.0 (C8a), 149.9 (C8), 155.9 (C2).

### Darstellung von $\text{H}_2(\text{tbhq})$

#### – via Thiochinolon –[3]



4.87 g Triflat-Salz **11** (15.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 25 mL Dimethylformamid gelöst und nach 15 min bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer dunkelgrünen Lösung aus 2.65 g Thiochinolon **9** (15.0 mmol, 1.0 eq) in 25 mL Dimethylformamid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich rot-violett verfärbte. Nach Erhitzen für 4 h auf 75 °C wurde die Reaktionslösung mit 250 mL Wasser versetzt. Dabei bildete sich sofort ein milchig-grauer Niederschlag, der abfiltriert und am Feinvakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 4.27 g (13.3 mmol, 89%; Lit.<sup>[3]</sup> 95%), grauer Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}+\text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 321.0692, gef.: 321.0693;

$[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 343.0512, gef.: 343.0522.

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.18 (dd,  $J = 7.6, 1.1$  Hz, 2H, H7), 7.33 (dd,  $J = 8.2, 1.1$  Hz, 2H, H5), 7.42–7.48 (m, 2H, H6), 7.56 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H3), 7.73 (s, 2H, OH), 8.09 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H4).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 111.1 (C7), 117.9 (C5), 124.2 (C3), 127.0 (C4a), 128.0 (C6), 136.8 (C4), 138.4 (C8a), 151.5 (C8), 154.4 (C2).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (320.37 g/mol) in Gew%

berechnet: C 67.48 H 3.78 N 8.74

gefunden: C 66.62 H 3.78 N 8.67.

#### – via Natriumsulfid –[neu][348]





Zu einer hellbraunen Lösung aus 313 mg Triflat-Salz **11** (0.96 mmol, 2.2 eq) in 10 mL Dimethylformamid wurden bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  34.1 mg (0.44 mmol, 1.0 eq) wasserfreies Natriumsulfid gegeben. Dabei verfärbte sich die Lösung schlagartig rot. Nach sieben Stunden Rühren bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktionslösung in Wasser getropft. Dabei bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der abzentrifugiert und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Der graue Rückstand wurde anschließend am Feinvakuum gewaschen.

**Ausbeute:** 64 mg (0.20 mmol, 45%), grauer Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}+\text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 321.0692, gef.: 321.0691;

$[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 343.0512, gef.: 343.0511.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.18 (dd,  $J = 7.6, 1.1$  Hz, 2H, H7), 7.33 (dd,  $J = 8.2, 1.1$  Hz, 2H, H5), 7.45 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H6), 7.56 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H3), 7.73 (s, 2H, OH), 8.09 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H4).

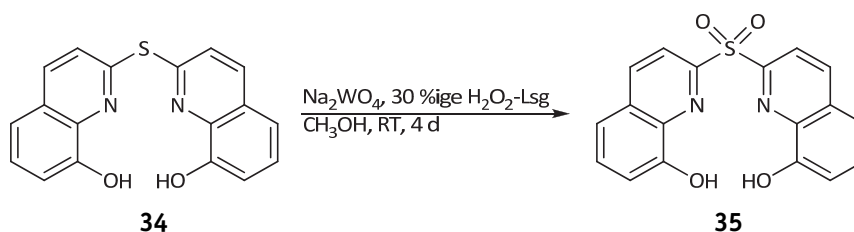
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 111.1 (C7), 117.9 (C5), 124.2 (C3), 127.0 (C4a), 128.0 (C6), 136.8 (C4), 138.4 (C8a), 151.5 (C8), 154.4 (C2).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  (329.38 g/mol) in Gew%

berechnet: C 65.64 H 3.98 N 8.51 S 9.74

gefunden: C 65.14 H 3.77 N 8.40 S 11.76.

### Darstellung von $\text{H}_2(\text{sbhq})$ <sup>[neu][348]</sup>



Zu einer grauen Suspension aus 519 mg  $\text{H}_2(\text{tbhq})$  **34** (1.62 mmol, 5.1 eq) in 25 mL Methanol wurden bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  106 mg Dinatriumwolframat-Dihydrat (0.32 mmol, 1.0 eq) zugegeben und anschließend mit 10.5 mL 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung tropfenweise versetzt. Im Anschluss wurde 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die gelbe Suspension mit 25 mL Dichlormethan versetzt. Anschließend wurden etwa 100 mL 15 %ige Natriumhydrogensulfit-Lösung zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit etwa 75 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 514 mg (1.46 mmol, 90%), gelber Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 375.0410, gef.: 375.0409.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.25 (dd, *J* = 8.4, 1.1 Hz, 2H, H7), 7.42 (dd, *J* = 8.3, 0.9 Hz, 2H, H5), 7.61 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H6), 8.15 (bs, 2H, OH), 8.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H3), 8.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H4).

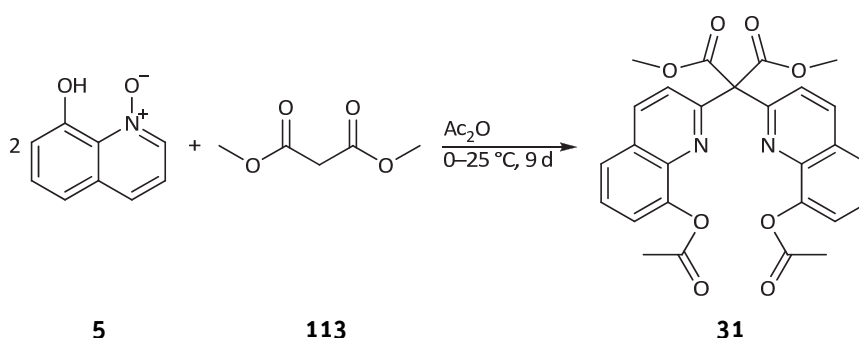
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 112.7 (C7), 118.2 (C5), 119.6 (C3), 129.8 (C4a), 131.5 (C6), 137.9 (C8a), 138.1 (C4), 153.1 (C8), 154.3 (C2).

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S·2 H<sub>2</sub>O (388.39 g/mol) in Gew%

berechnet: C 55.66 H 4.15 N 7.21

gefunden: C 55.62 H 3.63 N 6.87.

### Darstellung von Dimethyl-2,2-di(8-acetoxychinolin-2-yl)malonat<sup>[20]</sup>



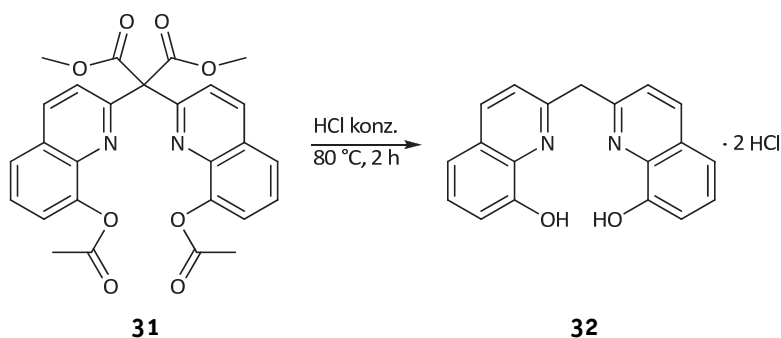
In 50 mL Essigsäureanhydrid wurden 13.78 g 1-Oxy-8-hydroxychinolin **5** (85.5 mmol, 1.0 eq) und 10.8 mL Dimethylmalonat **113** (94.2 mmol, 1.1 eq) suspendiert und neun Tage bei 0–25 °C gerührt. Dabei wurde etwa alle 12 h das Eisbad erneuert, wobei sich die Reaktionsmischung zwischenzeitlich jeweils erwärmte. Nach Zugabe von 25 mL Methanol wurde die gelbe Suspension 5 h bei 0 °C gerührt, mit 50 mL dest. Wasser versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abgetrennt, mit je 100 mL 50 %iger Essigsäure sowie dest. Wasser gewaschen und schließlich am Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung weiter umgesetzt.

**Ausbeute:** 8.46 g Produktgemisch, gemäß <sup>1</sup>H-NMR 2.2:1 Verbindung **31** zu Acetoxychinolon **6**, hellgelbes Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 525.1268, gef.: 525.1265;

[(C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 1027.2645, gef.: 1027.2664.

## Darstellung von $\text{H}_2(\text{mbhq})$ -Dihydrochlorid<sup>[20]</sup>



Das Produktgemisch aus der Darstellung von Verbindung **31** wurde in 250 mL konz. Salzsäure suspendiert und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde anschließend heiß abgetrennt und zweimal mit 20 mL kalter Salzsäure gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus 700 mL Ethanol umkristallisiert, abfiltriert sowie mit 1 M Salzsäure und dest. Wasser gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.83 g (7.57 mmol, 18% über zwei Stufen; Lit.<sup>[20]</sup> 34%), gelber bis rötlicher Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 303.1128, gef.: 303.1129;

$[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 325.0947, gef.: 325.0944.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.27 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.49–7.55 (m, 2H, H7), 7.58–7.70 (m, 4H, H5/H6), 7.97 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H3), 8.86 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H4). Die Hydroxyprotonen konnten nicht detektiert werden.

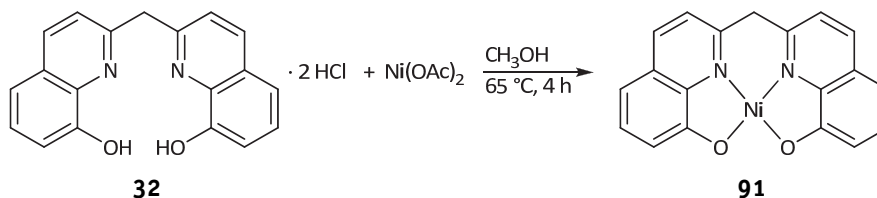
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 39.9 ( $\text{CH}_2$ ), 115.0 (C6), 117.7 (C5), 123.5 (C3), 128.3 (C4a), 129.9 (C7), 131.7 (C8a), 143.4 (C4), 149.7 (C8), 154.7 (C2).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{ HCl}$  (374.06 g/mol) in Gew%

berechnet: C 60.81 H 4.30 N 7.47

gefunden: C 60.02 H 4.62 N 7.31.

## Darstellung von $[\text{Ni}(\text{mbhq})]$ <sup>[20]</sup>



In 20 mL Methanol wurden 705 mg  $\text{H}_2(\text{mbhq})$ -Dihydrochlorid **32** (1.88 mmol, 1.0 eq) vorgelegt und mit 580 mg Nickelacetat-tetrahydrat (2.33 mmol, 1.2 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich

ein orange-brauner Feststoff bildete. Dieser wurde abgetrennt, mit 5 mL Methanol gewaschen und bei 50 °C am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 670 mg (1.70 mmol, 90%; Lit.<sup>[20]</sup> 67%), orange-brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 381.0144, gef.: 381.0147.

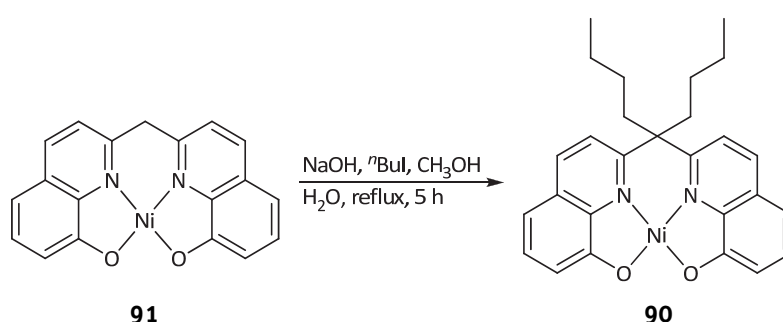
**<sup>1</sup>H-NMR/<sup>13</sup>C-NMR:** Löslichkeit zu gering.

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (394.05 g/mol) in Gew%

berechnet: C 57.77 H 4.08 N 7.09

gefunden: C 57.54 H 3.36 N 7.09.

### Darstellung von [Ni(nbhq)]<sup>[neu][347]</sup>



Eine Suspension aus 2.70 g Komplex **91** (7.52 mmol, 1.0 eq) in Methanol wurde bei 50 °C mit 9.0 mL Butyliodid (76.0 mmol, 10.0 eq) versetzt. Anschließend wurde eine Lösung aus Natriumhydroxid (0.75 g, 18.8 mmol, 2.6 eq) in entgastem Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wurde fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend 12 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und die Lösung auf 350 mL Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde ebenfalls abgetrennt, mit dem Ersten vereinigt, mit heißem Wasser gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.52 g (7.47 mmol, 99%), brauner Feststoff.

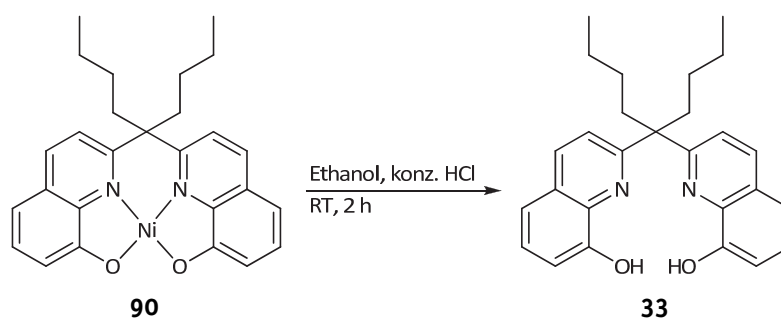
**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 493.1396, gef.: 493.1396;

[C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>; *m/z* ber.: 469.1431, gef.: 469.1438.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 0.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Et), 0.63 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.03 (td, *J* = 13.9, 7.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.44 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Pr), 6.78 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H5), 7.06 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H7), 7.42 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H6), 8.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H3), 8.55 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 13.3 (CH<sub>2</sub>Et), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 43.2 (CH<sub>2</sub>Pr), 60.7 (CBu<sub>2</sub>), 110.4 (C7), 113.4 (C5), 123.0 (C3), 127.9 (C4a), 130.5 (C6), 139.2 (C4), 141.8 (C8a), 158.5 (C2), 164.7 (C8).

**XRD:** 2 [Ni(nbhq)]·2CH<sub>3</sub>OH aus Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

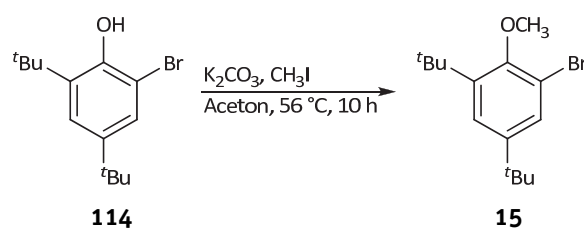
**Darstellung von  $\text{H}_2(\text{nbhq})$ <sup>[neu][347]</sup>**

3.32 g Nickelkomplex **90** (7.05 mmol, 1.0 eq) wurden in 70 mL Ethanol suspendiert und mit 9 mL konzentrierter Salzsäure (108.72 mmol, 15.4 eq) versetzt. Diese Mischung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt und das Filtrat mit 150 mL Wasser versetzt. Nach zwölf Stunden Ruhen bei Raumtemperatur wurde nachgefällter Niederschlag abgetrennt, mit Wasser gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.40 g (5.78 mmol, 82%), gelbes Pulver.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.73 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.82–0.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 1.16–1.28 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.59–2.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Pr}$ ), 7.26 (dd,  $J$  = 7.4, 1.1 Hz, 2H, H7), 7.44–7.54 (m, 4H, H5/H6), 7.69 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, H3), 8.45 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, H4). Die Hydroxyprotonen konnten nicht detektiert werden.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 22.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 54.3 ( $\text{CH}_2\text{Pr}$ ), 55.9 ( $\text{CBu}_2$ ), 112.4 (C6), 117.5 (C5), 121.3 (C3), 127.1 (C4a), 127.9 (C7), 134.6 (C8a), 138.7 (C4), 151.9 (C8), 162.7 (C2).

**Darstellung von 2-Brom-4,6-di-*t*-butylanisol** abweichend zu [8]

Es wurden 25.0 g des Phenols **114** (87.7 mmol, 1.0 eq) in 350 mL Aceton gelöst und mit 60.6 g Kaliumcarbonat (438.0 mmol, 5.0 eq) sowie 55.0 mL Methyliodid (877.0 mmol, 10.0 eq) versetzt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Das verbliebene Kaliumcarbonat wurde mittels Filtration abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und von Salzresten befreit. Nach vollständigem Einengen wurde das orange Öl am Feinvakuum bei 60 °C getrocknet.

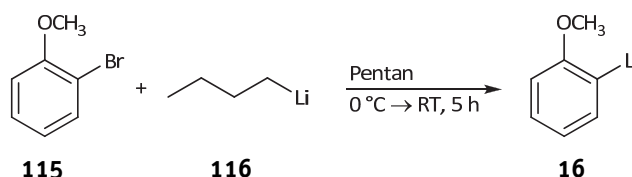
**Ausbeute:** 26.0 g (87.0 mmol, 99%; Lit.<sup>[8]</sup> 90%), oranges Öl.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>BrO+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 323.0804, gef.: 323.0804.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.29 (s, 9H, <sup>*t*</sup>Bu), 1.39 (s, 9H, <sup>*t*</sup>Bu), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.27 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.40 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 30.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.3 (OCH<sub>3</sub>), 117.6 (C<sub>Ar</sub>), 123.5 (C<sub>Ar</sub>), 128.8 (C<sub>Ar</sub>), 144.0 (C<sub>Ar</sub>), 147.2 (C<sub>Ar</sub>), 154.1 (C<sub>Ar</sub>).

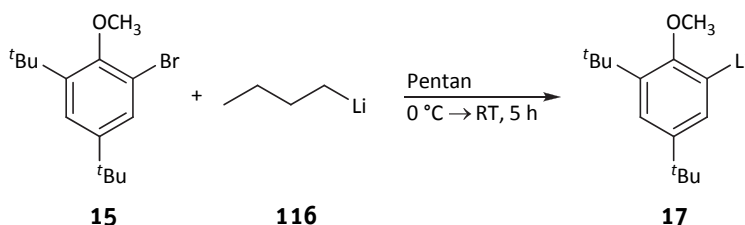
### Darstellung von 2-Lithioanisol<sup>[9]</sup>



In 100 mL Pentan wurden 45.6 g 2-Bromanisol **115** (244 mmol, 1.0 eq) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wurden 160 mL <sup>*n*</sup>Butyllithium **116** (1.6 M in Hexan, 256 mmol, 1.1 eq) langsam zugetropft. Es bildete sich eine weiße Suspension, die 30 min bei 0 °C und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Der weiße Feststoff wurde abgetrennt, mit 30 mL Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 27.0 g (237 mmol, 97%; Lit.<sup>[9]</sup> 85%), weißes Pulver.

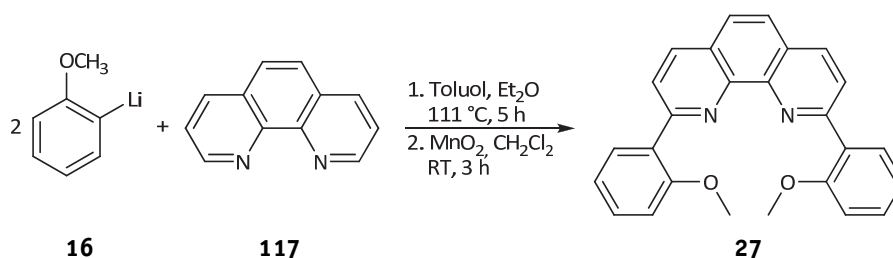
### Darstellung von 2-Lithio-4,6-di-<sup>*t*</sup>butylanisol<sup>[10]</sup>



**Darstellung analog zu 16, Ansatzgröße:** 26.3 g 2-Brom-4,6-di-<sup>*t*</sup>butylanisol **15** (87.9 mmol, 1.0 eq); 67.5 mL <sup>*n*</sup>Butyllithium **116** (1.4 M in Hexan, 94.5 mmol, 1.1 eq); 100 mL Pentan.

**Ausbeute:** 11.9 g (52.7 mmol, 60%), weißer Feststoff.

### Darstellung von Me<sub>2</sub>(bphen)<sup>[19]</sup>



Eine Lösung von 4.30 g 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat **117** (21.7 mmol, 1.0 eq) in 150 mL Toluol wurde tropfenweise mit einer Lösung von 15.0 g 2-Lithioanisol **16** (131.5 mmol, 6.1 eq) in 80 mL Diethylether versetzt. Hierbei wurde die Reaktionsmischung erst gelb, dann grünlich und schließlich intensiv rot. Zunächst wurde der Diethylether abdestilliert, anschließend wurde für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von 100 mL Wasser bei Raumtemperatur gequenchet, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden etwas eingengt und für drei Stunden über 180 g aktiviertem Braunstein (2.1 mol, 97 eq, MERCK) gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach über Natriumsulfat getrocknet und über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingengt und das Nebenprodukt Anisol bei 80 °C am Feinvakuum abkondensiert.

**Ausbeute:** 7.61 g (19.4 mmol, 89%; Lit.<sup>[19]</sup> 52%), gelber Feststoff.

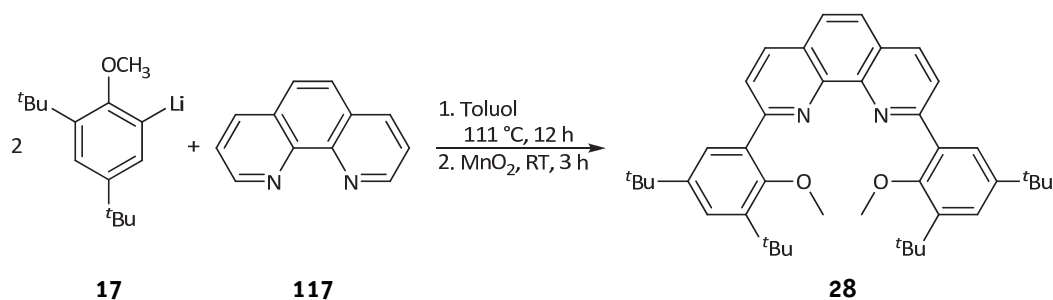
**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 393.1598, gef.: 393.1587;

[C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 415.1417, gef.: 415.1419.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.82 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.96 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.11 (dt, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.31–7.39 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.71 (s, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.11–8.19 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 8.23 (dd, *J* = 7.6, 1.8 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 111.6 (C<sub>Ar</sub>), 121.4 (C<sub>Ar</sub>), 124.8 (C<sub>Ar</sub>), 125.9 (C<sub>Ar</sub>), 127.4 (C<sub>Ar</sub>), 129.9 (C<sub>Ar</sub>), 130.2 (C<sub>Ar</sub>), 132.5 (C<sub>Ar</sub>), 135.2 (C<sub>Ar</sub>), 146.3 (C<sub>Ar</sub>), 156.3 (C<sub>Ar</sub>), 157.6 (C<sub>Ar</sub>).

### Darstellung von Me<sub>2</sub>(b-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>-pphen)<sup>[neu]</sup>



Eine Lösung von 2.20 g 1,10-Phenanthrolin **117** (12.2 mmol, 1.0 eq) in 100 mL Toluol wurde tropfenweise mit einer Lösung von 11.0 g 2-Lithio-4,6-di-*t*-butylanisol **17** (48.6 mmol, 4.0 eq) in 50 mL Toluol versetzt. Hierbei wurde die Reaktionsmischung sofort intensiv rot. Nach vollständiger Zugabe wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt sowie zusätzlich vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von 100 mL Wasser bei Raumtemperatur gequenchet. Die organische Phase wurde abgetrennt und für drei Stunden über 100 g aktiviertem Braunstein (1.2 mol, 98 eq, MERCK) gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach über Magnesiumsulfat getrocknet sowie über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde unter verminderten Druck eingengt und flüchtige Bestandteile bei 130 °C/3·10<sup>-1</sup> mbar entfernt.

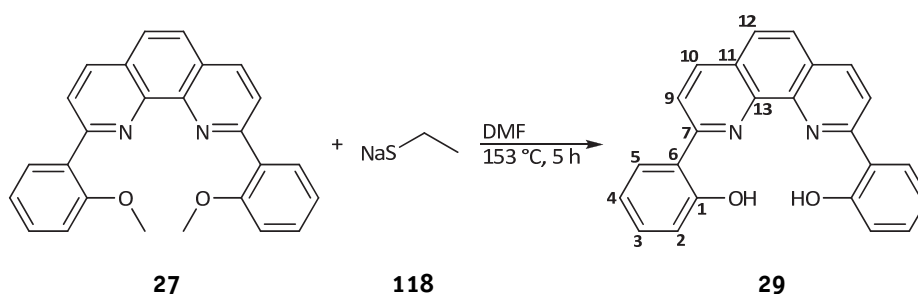
**Ausbeute:** 8.70 g Rohprodukt, braunes Öl.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 617.4102, gef.: 617.4095;

[C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 639.3921, gef.: 639.3918.

### Darstellung von H<sub>2</sub>(bpphen)<sup>[19]</sup>

#### – Entschützung mit Natriumethanthiolat –



8.37 g Natriumethanthiolat **118** (99.5 mmol, 5.1 eq) wurden mit einer roten Lösung von 7.61 g Me<sub>2</sub>(bpphen) **27** (19.4 mmol, 1.0 eq) in 230 mL Dimethylformamid versetzt, wobei diese braun wurde. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss 5 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und unter Eiskühlung mit einem 1:1-Gemisch aus 10 %iger Natronlauge und 20 %iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde die gelbe Mischung mit 20 %iger Schwefelsäure auf pH = 7 eingestellt. Hierbei fiel ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Um Verunreinigungen durch Salzverbindungen abzutrennen, wurde der erhaltene Feststoff mit Dichlormethan extrahiert und wieder eingengt und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 4.27 g (11.7 mmol, 60%), gelbe Nadeln.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 365.1285, gef.: 365.1282;

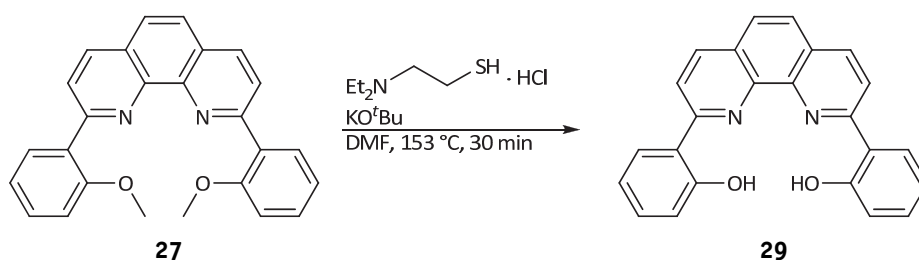
[C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 387.1104, gef.: 387.1108.



**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.98–7.06 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 7.09 (dd,  $J$  = 8.2, 1.0 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.41 (ddd,  $J$  = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 8.03 (s, 2H, H<sub>12</sub>), 8.25 (dd,  $J$  = 8.0, 1.5 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.56 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 8.65 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, H<sub>10</sub>), 13.94 (s, 2H, OH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 117.8 (C<sub>2</sub>), 119.1 (C<sub>4</sub>), 120.3 (C<sub>6</sub>), 121.3 (C<sub>9</sub>), 126.2 (C<sub>12</sub>), 127.3 (C<sub>11</sub>), 128.6 (C<sub>5</sub>), 131.9 (C<sub>3</sub>), 138.2 (C<sub>10</sub>), 141.5 (C<sub>13</sub>), 157.1 (C<sub>7</sub>), 159.1 (C<sub>1</sub>).

– Entschützung mit Diethylaminoethanthiol und  $\text{KO}^t\text{Bu}$  –

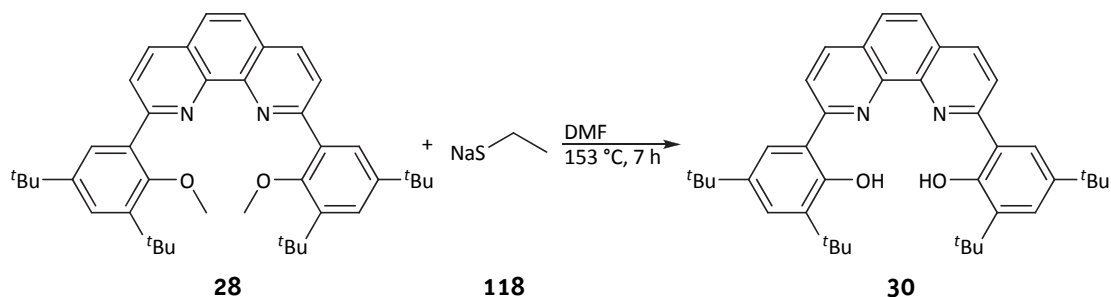


Es wurden 5.61 g Diethylaminoethanthiol-Hydrochlorid (33.1 mmol, 1.4 eq) in 70 mL Dimethylformamid suspendiert und bei 0 °C mit 7.47 g Kalium-*tert*-butanolat (66.6 mmol, 2.8 eq) versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 9.69 g Rohprodukt von  $\text{Me}_2(\text{bphen})$  **27** in 40 mL Dimethylformamid zugegeben und für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 1 M Salzsäure auf pH = 8 eingestellt. Bei Zugabe von 300 mL dest. Wasser fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der abgetrennt wurde. Dieser wurde mit Hilfe einer Filtersäule (Kieselgel 60) und Umkristallisation aus Dichlormethan aufgereinigt und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.12 g (5.8 mmol, 29% über zwei Stufen), gelber Feststoff.

**Analytik** siehe oben.

**Darstellung von  $\text{H}_2(\text{b-}^t\text{Bu}_2\text{-pphen})$ <sup>[neu]</sup>**



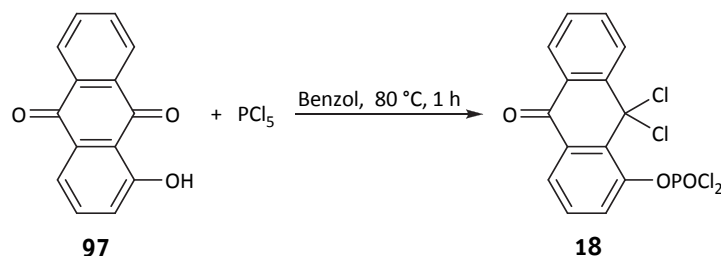
**Darstellung analog zu 29, Ansatzgröße:** 7.20 g  $\text{Me}_2(\text{b-}^t\text{Bu}_2\text{-pphen})$  **28** (~11.7 mmol, 1.0 eq); 6.87 g Natriumethanthiolat **118** (81.7 mmol, 7.0 eq); 150 mL Dimethylformamid.

**Ausbeute:** nicht bestimmt, gelber kristalliner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 589.3789, gef.: 589.3787.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.42 (s, 18H, <sup>*t*</sup>Bu), 1.60 (s, 18H, <sup>*t*</sup>Bu), 7.51 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.77–7.83 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 14.70 (s, 2H, OH).

### Darstellung von 1-Dichlorophosphoryloxy-9,9-dichloro-10-anthron<sup>[11]</sup>



Eine Suspension von 4.48 g 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon **97** (20.0 mmol, 1.0 eq) in 50 mL Benzol wurde mit 4.16 g Phosphorpentachlorid (20.0 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die anfangs orange Mischung wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei diese tiefrot wurde. Anschließend wurden etwa 1 g Aktivkohle zugegeben, 10 min gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt und der gelbe Rückstand am Feinvakuum getrocknet.

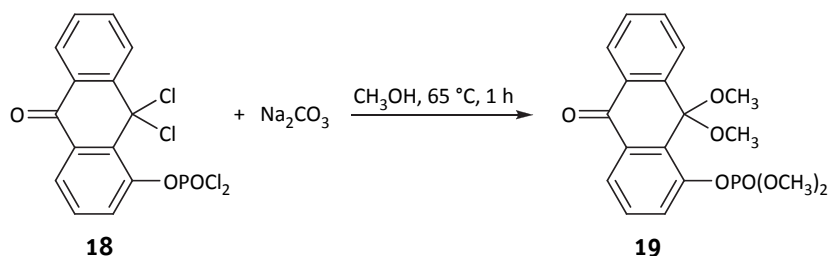
**Ausbeute:** 7.02 g (17.7 mmol, 89%; Lit.<sup>[11]</sup> 67%), gelber Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.60 (dt, *J* = 8.1, 7.1, 1.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.70 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.87 (dt, *J* = 8.3, 7.4, 1.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.01 (td, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.28 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 75.7 (CCL<sub>2</sub>), 125.2 (C<sub>Ar</sub>), 125.5 (C<sub>Ar</sub>), 125.7 (C<sub>Ar</sub>), 126.5 (C<sub>Ar</sub>), 129.5 (C<sub>Ar</sub>), 130.0 (C<sub>Ar</sub>), 130.3 (C<sub>Ar</sub>), 130.3 (C<sub>Ar</sub>), 131.6 (C<sub>Ar</sub>), 135.0 (C<sub>Ar</sub>), 144.5 (C<sub>Ar</sub>), 148.6 (C-OPOCl<sub>2</sub>), 179.8 (C=O).

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.0.

### Darstellung von 1-Dimethoxyphosphoryloxy-9,9-dimethoxy-10-anthron<sup>[11]</sup>



3.54 g 1-Dichlorophosphoryloxy-9,9-dichloro-10-anthron **18** (8.49 mmol, 1.0 eq) und 17.10 g Natriumcarbonat (161.00 mmol, 19.0 eq) wurden in 160 mL Methanol suspendiert und für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde die Mischung nach etwa

30 min orange. Nach Abkühlen wurde die Mischung auf 400 mL Wasser gegeben und kräftig gerührt. Die Mischung wurde viermal mit Benzol (je 220 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vollständig eingengt. Der gelbe Rückstand wurde am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.40 g Produktgemisch, **19** enthalten (Lit.<sup>[11]</sup> 74%); gelber Feststoff.

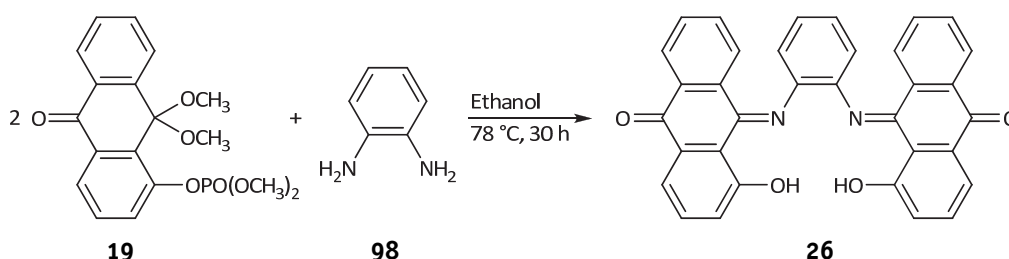
**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>P+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 401.0761, gef.: 401.0763.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.89 (s, 6H, OP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.91 (s, 6H, C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.14 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.41 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.70–7.75 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.20 (dt, *J* = 8.8, 1.0 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 51.9 (OP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.2 (C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 99.7 (C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.2 (C<sub>Ar</sub>), 123.9 (C<sub>Ar</sub>), 125.7 (C<sub>Ar</sub>), 126.4 (C<sub>Ar</sub>), 127.0 (C<sub>Ar</sub>), 128.2 (C<sub>Ar</sub>), 129.4 (C<sub>Ar</sub>), 130.0 (C<sub>Ar</sub>), 130.7 (C<sub>Ar</sub>), 131.1 (C<sub>Ar</sub>), 132.5 (C<sub>Ar</sub>), 141.0 (C<sub>Ar</sub>), 149.2 (C=O), 181.7 (C=O).

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = –6.5.

### Darstellung von H<sub>2</sub>(anthraphen)<sup>[18]</sup>



Es wurden 2.26 g Produktgemisch **19** aus Reaktion 0 (~5.97 mmol, 2.0 eq) in 50 mL Ethanol gelöst und mit 323 mg Phenyldiamin **98** (2.99 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde etwas eingengt und mit 20 mL Ether versetzt. Dabei fiel ein orange-roter Feststoff aus, der abgetrennt, mit Ether gewaschen und getrocknet wurde.

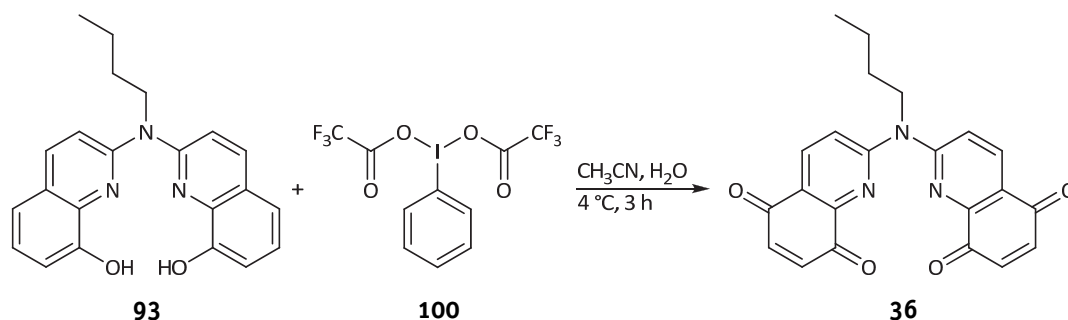
**Ausbeute:** 415 mg (0.80 mmol, 27%; Lit.<sup>[18]</sup> 75%), orange-roter Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 521.1496, gef.: 521.1498;

[C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 543.1315, gef.: 543.1312.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.93 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.15–7.19 (m, 2H, H<sub>12</sub>), 7.26–7.32 (m, 4H, H<sub>7</sub>/H<sub>13</sub>), 7.39 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.50–7.57 (m, 6H, H<sub>4</sub>/H<sub>6</sub>/H<sub>8</sub>), 8.02 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 13.32 (s, 2H, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 117.6 (C<sub>1a</sub>), 118.7 (C<sub>4</sub>), 122.2 (C<sub>12</sub>), 123.6 (C<sub>2</sub>), 126.7 (C<sub>13</sub>), 127.1 (C<sub>6</sub>), 127.8 (C<sub>5</sub>), 130.0 (C<sub>4a</sub>), 131.5 (C<sub>8a</sub>), 132.4 (C<sub>7</sub>), 132.5 (C<sub>5a</sub>), 132.6 (C<sub>8</sub>), 133.5 (C<sub>3</sub>), 136.5 (C<sub>11</sub>), 160.8 (C–OH), 161.8 (C=N), 181.5 (C=O).

**Darstellung von "Butylamino-bis(chinolin-5,8-dion)"<sup>[neu]</sup>**

Es wurden 3.88 g Bis(trifluoroacetoxy)iodosobenzol **100** (9.02 mmol, 6.3 eq) in 6 mL Acetonitril vorgelegt und mit 3 mL Wasser versetzt. Die Lösung wurde auf 4 °C gekühlt und portionsweise mit H<sub>2</sub>(babhq) **93** (516 mg, 1.44 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Mischung wurde sofort schwarz. Nach erfolgter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 30 min wurde die Reaktionsmischung braun-rot und ein voluminöser öliger Feststoff setzte sich ab. Es wurden 25 mL Wasser zugegeben, wodurch die Mischung trüb und orange wurde. Die Suspension wurde von der öligen Phase abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile im Unterdruck entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Chloroform sowie 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Wasser gewaschen und eingeeengt. Der erhaltene orange Feststoff wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Dichlormethan:Ethylacetat 10:1) gereinigt und am Feinvakuum getrocknet.

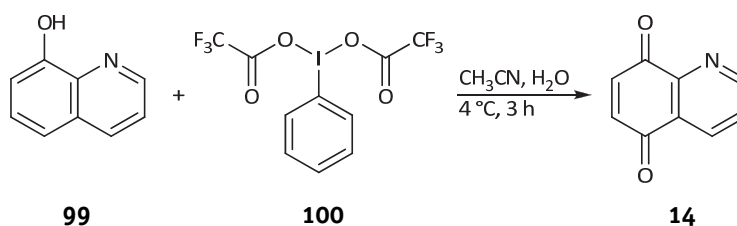
**Ausbeute:** 248 mg (0.64 mmol, 45%), leuchtend oranger Feststoff.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.40 (Dichlormethan:Ethylacetat 10:1).

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 410.1111, gef.: 410.1110.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (qd, *J* = 14.6, 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.70–1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Et), 4.45–4.56 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.02 (q, *J* = 10.4 Hz, 4H, H6/H7), 7.69 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H3), 8.32 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 13.8 (CH<sub>3</sub>), 20.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>Et), 48.8 (NCH<sub>2</sub>), 118.7 (C3), 124.4 (C4a), 136.0 (C4), 138.0 (C6 od. C7), 138.3 (C6 od. C7), 146.9 (C8a), 159.0 (C2), 183.1 (C=O), 183.8 (C=O).

**Darstellung von Chinolin-5,8-dion<sup>[7]</sup>**

Es wurden 5.16 g Bis(trifluoracetoxy)iodosobenzol **100** (12.0 mmol, 3.0 eq) in 8 mL Acetonitril vorgelegt und mit 4 mL Wasser versetzt. Die Lösung wurde auf 4 °C gekühlt und portionsweise mit 581 mg Hydroxychinolin **99** (4.00 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Mischung wurde sofort schwarz. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 30 mL Wasser hinzugefügt, wobei die Mischung trüb wurde. Es setzte sich eine ölige Phase ab, die abgetrennt wurde. Unter verminderten Druck wurde etwas eingengt und anschließend drei Mal mit Chloroform (je 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden drei Mal mit Wasser (je 30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der resultierende schwarzbraune kristalline Feststoff wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Ethylacetat) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 350 mg (2.20 mmol, 55%; Lit.<sup>[7]</sup> 89%), gelb-oranger Feststoff.

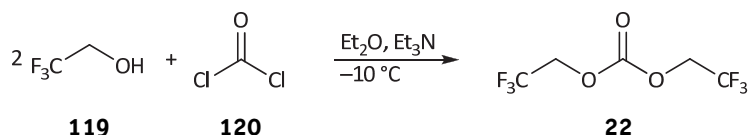
**DC:**  $R_f = 0.48$  (Ethylacetat).

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 160.0393, gef.: 160.0395.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.08 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H, H6 od. H7), 7.17 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H, H6 od. H7), 7.72 (dd,  $J = 7.9, 4.7$  Hz, 1H, H3), 8.43 (dd,  $J = 7.9, 1.7$  Hz, 1H, H4), 9.07 (dd,  $J = 4.7, 1.7$  Hz, 1H, H2).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 127.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 134.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 138.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 139.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 147.4 ( $\text{C}_{\text{Ar,q}}$ ), 154.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 183.1 (CO), 184.4 (CO).

#### Darstellung von Bis(2,2,2-trifluorethoxy)carbonat<sup>[14]</sup>

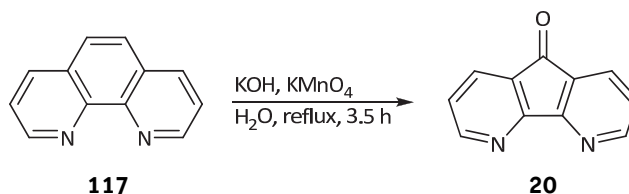


4.40 g 2,2,2-Trifluoroethanol **119** (44.0 mmol, 2.0 eq) wurde in 25 mL Diethylether gelöst und mit 6.20 mL Triethylamin (44.0 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die klare Mischung wurde auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt und 2.20 g Phosgen **120** (22.0 mmol, 1.0 eq) direkt eingeleitet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt (Rückflusskühler  $-10^\circ\text{C}$ !) und anschließend refluxiert. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach einer Stunde wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in einer Kühlfalle einkondensiert. Das Rohprodukt wurde bei  $65^\circ\text{C}/130$  mbar destilliert.

**Ausbeute:** 3.00 mg (13.3 mmol, 60%; Lit.<sup>[14]</sup> 88%), farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.56 (q,  $J = 8.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-74.4$  (s,  $\text{CF}_3$ ).

**Darstellung von 9H-4,5-Diazafluoren-9-on<sup>[12]</sup>**

11.4 g Phenanthrolin-Monohydrat **117** (57.6 mmol, 1.0 eq) und 10.6 g Kaliumhydroxid (188.0 mmol, 3.3 eq) wurden in 860 mL Wasser suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Über drei Stunden wurden unter kräftigem Rühren 460 mL einer heißen, 0.36 M Kaliumpermanganatlösung (167.0 mmol, 2.9 eq) zugegeben. Die klare Mischung wurde dabei zunächst grün dann braun. Nach 10 min refluxieren wurde heiß filtriert. Das orange-farbene Filtrat wurde nach dem Erkalten dreimal mit je 300 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Ethylacetat) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 2.90 g (15.9 mmol, 28%; Lit.<sup>[12]</sup> 55%), blassgelber kristalliner Feststoff.

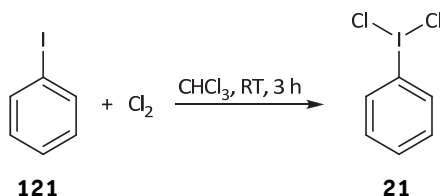
**DC:**  $R_f = 0.29$  (Ethylacetat).

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 183.0553, gef.: 183.0555;

$[\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 205.0378, gef.: 205.0375.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (dd,  $J = 7.5, 5.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.90 (dd,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.71 (dd,  $J = 5.0, 1.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 124.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{q,Ar}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 155.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 163.2 ( $\text{C}_{\text{q,Ar}}$ ), 189.3 (CO).

**Darstellung von Dichloriodosobenzol<sup>[13]</sup>**

In 200 mL Chloroform wurden 11.4 g Iodosobenzol **121** (56.0 mmol) gelöst. Durch diese Lösung wurde für 3 h Chlorgas geleitet, wobei ein hellgelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgetrennt, getrocknet und bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert.

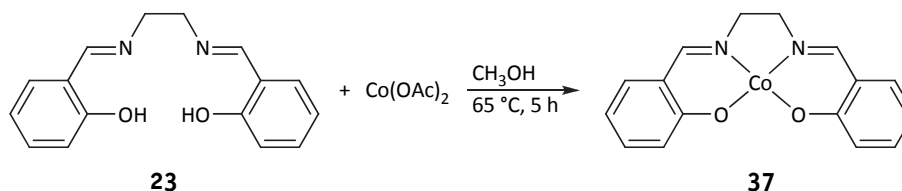
**Ausbeute:** 14.5 g (52.7 mmol, 94%; Lit.<sup>[13]</sup> 90%), blassgelber kristalliner Feststoff.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.44–7.52 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.55–7.64 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.12–8.25 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 125.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 133.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ).

## 6.6. Synthesevorschriften zur Darstellung von Cobalt(II)-Komplexen

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{salen})]$ <sup>[15]</sup>



Der Ligand  $\text{H}_2(\text{salen})$  **23** (10.0 g, 37.4 mmol, 1.0 eq) wurde in 250 mL Methanol vorgelegt und unter kräftigem Rühren mit 9.3 g Cobaltacetat-tetrahydrat (37.4 mmol, 1.0 eq) versetzt. Im Anschluss wurde fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein violetter Feststoff aus, der nach Abkühlen abgetrennt und mit Methanol sowie Diethylether gewaschen wurde. Das erhaltene Pulver wurde am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 11.2 g (34.4 mmol, 92%; Lit.<sup>[15]</sup> 70–99%), violettes Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 325.0382, gef.: 325.0379.

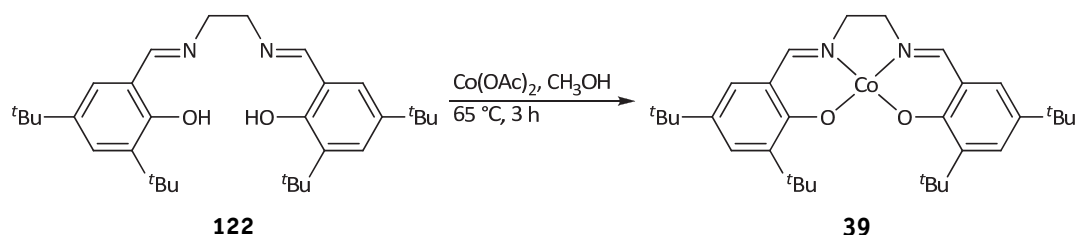
$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = –16.56 (s), 8.29 (s), 11.44 (s), 16.46 (s), 19.13 s), 71.05 (s).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_2$  (325.23 g/mol) in Gew%

berechnet: C 59.09 H 4.34 N 8.61

gefunden: C 58.99 H 4.27 N 8.67.

### Darstellung von $[\text{Co}(o,p\text{-}^t\text{Bu-salen})]$ <sup>[22]</sup>



**Darstellung analog zu 37, Ansatzgröße:** 600 mg  $\text{H}_2(o,p\text{-}^t\text{Bu-salen})$  **122** (1.22 mmol, 1.0 eq); 300 mg Cobaltacetat-tetrahydrat (1.22 mmol, 1.0 eq); 70 mL Methanol.

**Ausbeute:** 667 mg (1.21 mmol, 99%, Lit.<sup>[22]</sup> 67%), oranges Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{CoN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 549.2886, gef.: 549.2874;

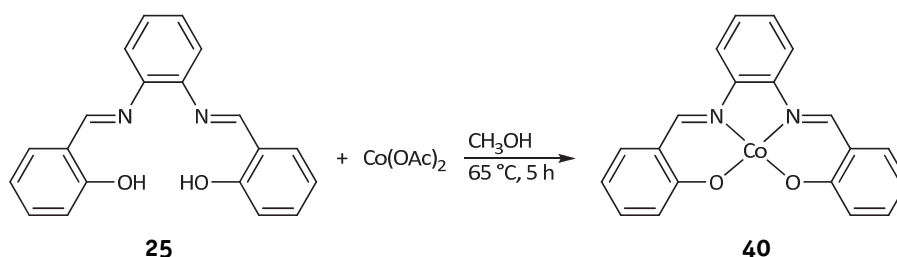
$[\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{CoN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 550.2964, gef.: 550.2957.

**Elementaranalyse:**  $C_{32}H_{46}CoN_2O_2$  (549.65 g/mol) in Gew%

berechnet: C 69.92 H 8.44 N 5.10

gefunden: C 70.06 H 8.56 N 5.05.

### Darstellung von [Co(salophen)]<sup>[17]</sup>



**Darstellung analog zu 37, Ansatzgröße:** 6.20 g  $H_2$ (salophen) **25** (19.6 mmol, 1.0 eq); 4.88 mg Cobaltacetat-tetrahydrat (19.6 mmol, 1.0 eq); 250 mL Methanol.

**Ausbeute:** 6.85 mg (18.4 mmol, 94%; Lit.<sup>[17]</sup> 73%), schwarzes Pulver.

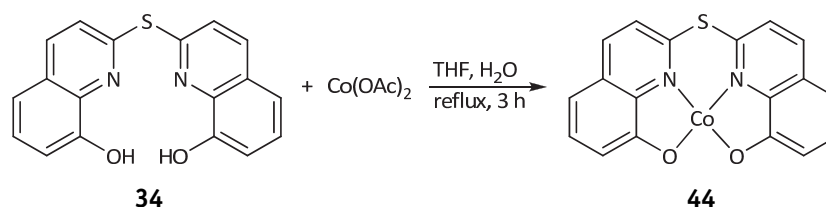
**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{20}H_{14}CoN_2O_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 373.0382, gef.: 373.0381.

**Elementaranalyse:**  $C_{20}H_{14}CoN_2O_2 \cdot CH_3OH$  (405.31 g/mol) in Gew%

berechnet: C 62.23 H 4.48 N 6.91

gefunden: C 62.79 H 4.21 N 7.09.

### Darstellung von [Co(tbhq)]<sup>[3]</sup>



**Darstellung analog zu 37, Ansatzgröße:** 1.00 g  $H_2$ (tbhq) **34** (3.12 mmol, 1.0 eq) in 70 mL Tetrahydrofuran; 780 mg Cobaltacetat-tetrahydrat (3.13 mmol, 1.0 eq) in 6 mL entgastem Wasser.

**Ausbeute:** 1.13 mg (3.00 mmol, 96%; Lit.<sup>[3]</sup> 74%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{18}H_{10}CoN_2O_2S+Na]^+$ ;  $m/z$  ber.: 399.9687, gef.: 399.9694;

$[C_{36}H_{20}Co_2N_4O_4S_2+H]^+$ ;  $m/z$  ber.: 754.9863, gef.: 754.9672;  $[C_{36}H_{20}Co_2N_4O_4S_2+Na]^+$ ;  $m/z$  ber.: 776.9482, gef.: 776.9500.

**$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $(CD_3)_2SO$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.38 (bs, 2H), 38.72 (bs, 2H), 44.03 (bs, 2H), 49.94 (bs, 2H), 54.92 (bs, 2H).

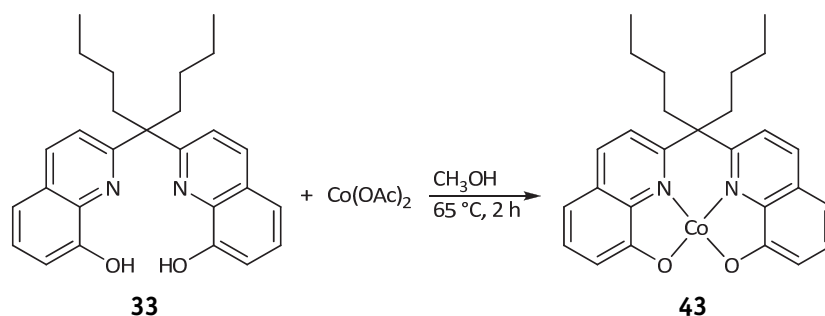


**Elementaranalyse:**  $C_{18}H_{12}CoN_2O_2S \cdot H_2O$  (395.30 g/mol) in Gew%

berechnet: C 54.69 H 3.06 N 7.09

gefunden: C 54.24 H 3.17 N 6.81.

### Darstellung von $[Co(nbhq)]^{[neu][347]}$



**Darstellung analog zu 37, Ansatzgröße:** 1.00 g  $H_2(nbhq)$  **33** (2.05 mmol, 1.0 eq); 511 mg Cobaltacetat-tetrahydrat (2.05 mmol, 1.0 eq); 80 mL Methanol.

**Ausbeute:** 0.91 g (1.93 mmol, 94%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{27}H_{28}CoN_2O_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 471.1477, gef.: 471.1483.

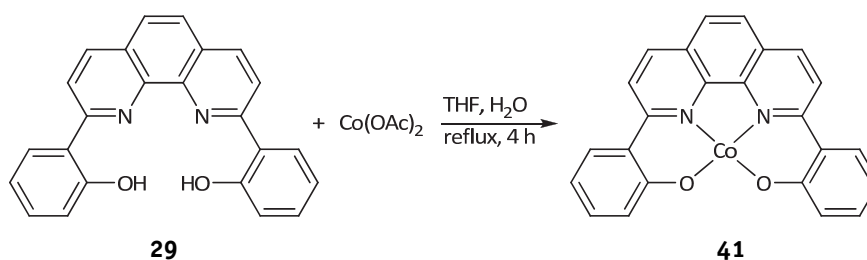
**Elementaranalyse:**  $C_{27}H_{28}CoN_2O_2 \cdot 2 H_2O$  (507.49 g/mol) in Gew%

berechnet: C 63.90 H 6.36 N 5.52

gefunden: C 63.12 H 6.36 N 5.41.

**XRD:**  $[Co(nbhq)H_2O] \cdot H_2O$  aus Methanol bei Raumtemperatur.

### Darstellung von $[Co(bpphen)]^{[19]}$



**Darstellung analog zu 37, Ansatzgröße:** 984 mg  $H_2(bpphen)$  **29** (2.70 mmol, 1.0 eq) in 40 mL Tetrahydrofuran; 673 mg Cobaltacetat-tetrahydrat (2.70 mmol, 1.0 eq) in 10 mL entgastem Wasser.

**Ausbeute:** 946 mg (2.25 mmol, 83%; Lit.<sup>[19]</sup> 83%), roter Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{24}H_{14}CoN_2O_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 421.0382, gef.: 421.0385.

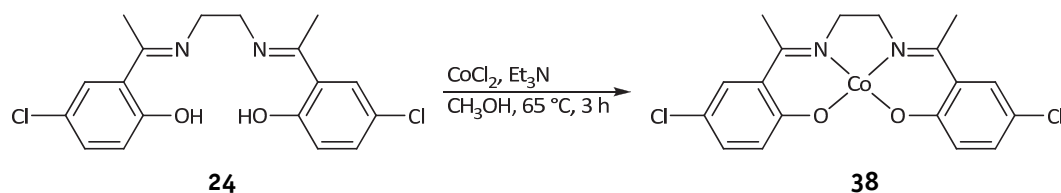
**Elementaranalyse:**  $C_{24}H_{14}CoN_2O_2$  (421.31 g/mol) in Gew%

berechnet: C 68.42 H 3.35 N 6.65

gefunden: C 67.86 H 3.37 N 6.55.

**XRD:**  $[\text{Co}(\text{bpphen})\text{py}_2] \cdot [\text{Co}(\text{bpphen})\text{py}] \cdot 3 \text{ Py}$  aus Pyridin bei  $-30^\circ\text{C}$ .

### Darstellung von $[\text{Co}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$ <sup>[21]</sup>



Der gelbe Ligand **24** (770 mg, 2.11 mmol, 1.0 eq) wurde in 80 mL Methanol vorgelegt und auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurden 502 mg Cobaltchlorid-hexahydrat (2.11 mmol, 1.0 eq, suspendiert in 20 mL Methanol) sowie 610  $\mu\text{L}$  Triethylamin (4.43 mmol, 2.1 eq) zugegeben. Es war sofort ein Farbumschlag nach Rot-Orange zu beobachten. Die Mischung wurde für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene rote Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 mL Ether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 715 mg (1.69 mmol, 80%), roter Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 420.9915, gef.: 420.9916.

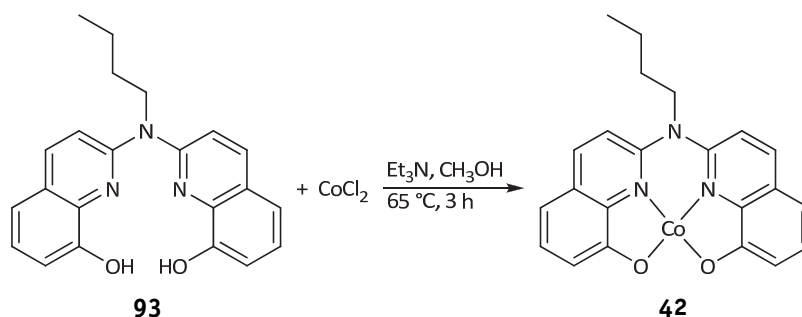
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$  (422.17 g/mol) in Gew%

berechnet: C 51.21 H 3.82 N 6.64

gefunden: C 51.14 H 4.16 N 6.56.

**XRD:**  $[\text{Co}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$  aus Methanol/Diethylether bei Raumtemperatur.

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{babhq})]$ <sup>[18]</sup>



**Darstellung analog zu 38, Ansatzgröße:** 1.000 g  $\text{H}_2(\text{babhq})$  **93** (2.78 mmol, 1.0 eq) in 45 mL Methanol; 674 mg Cobaltchlorid-hexahydrat (2.83 mmol, 1.0 eq) in 5 mL entgas-tem Wasser; 850  $\mu\text{L}$  Triethylamin (6.13 mmol, 2.2 eq).

**Ausbeute:** 870 mg (2.09 mmol, 75%; Lit.<sup>[18]</sup> 80%), rotbrauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoN}_3\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 416.0804, gef.: 416.0804;

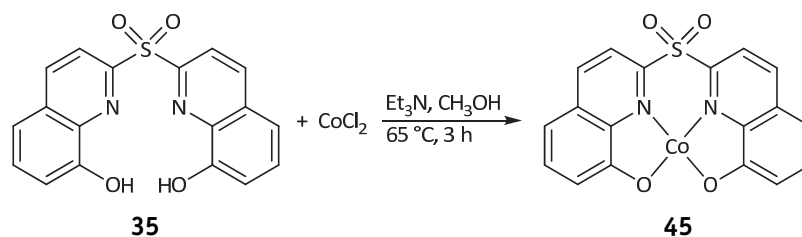
$[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoN}_3\text{O}_2+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 439.0701, gef.: 439.0703.

**Elementaranalyse:**  $C_{22}H_{19}CoN_3O_2$  (416.34 g/mol) in Gew%

berechnet: C 63.47 H 4.60 N 10.09

gefunden: C 62.94 H 4.49 N 9.94.

### Darstellung von $[Co(sbhq)]^{[neu]}$



**Darstellung analog zu 38, Ansatzgröße:** 423 mg  $H_2(sbhq)$  **123** (1.20 mmol, 1.0 eq); 285 mg Cobaltchlorid-hexahydrat (1.20 mmol, 1.0 eq); 334  $\mu$ L Triethylamin (2.40 mmol, 2.0 eq); 40 mL Methanol.

**Ausbeute:** 373 mg (0.91 mmol, 76%), brauner Feststoff.

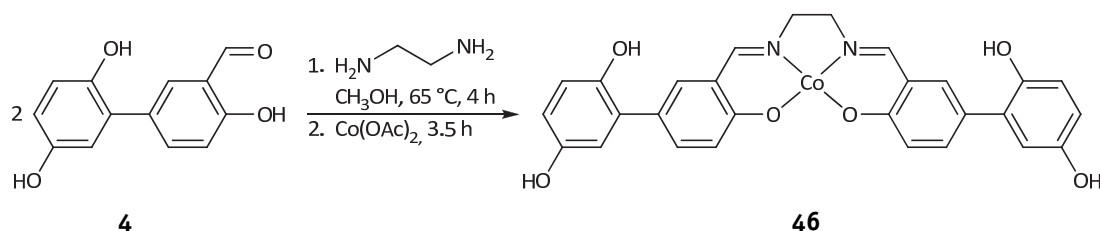
**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[(C_{18}H_{10}CoN_2O_4S)_2+H]^+$ ;  $m/z$  ber.: 818.9459, gef.: 818.9459.

**Elementaranalyse:**  $C_{18}H_{10}CoN_2O_4S \cdot 3 H_2O$  (463.33 g/mol) in Gew%

berechnet: C 46.66 H 3.48 N 6.05

gefunden: C 46.97 H 3.96 N 5.53.

### Darstellung von $[Co(dhp-salen)]^{[neu]}$



Der Aldehyd **4** (400 mg, 1.74 mmol, 2.0 eq) wurde in 70 mL Methanol vorgelegt und mit 58 mg Ethylendiamin (0.87 mmol, 1.0 eq) versetzt. Anschließend wurde die hellgelbe Lösung 4 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde etwas abgekühlt und im Gegenstrom wurden 217 mg Cobaltacetat-tetrahydrat (0.87 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Es trat schlagartig eine Farbveränderung ein, wobei sofort ein grau-brauner Feststoff ausfiel. Es wurde für weitere 3.5 h bei Siedetemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt, mit 15 mL Ether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Es konnte ein brauner Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 417 mg (0.77 mmol, 88%), dunkelbrauner Feststoff.

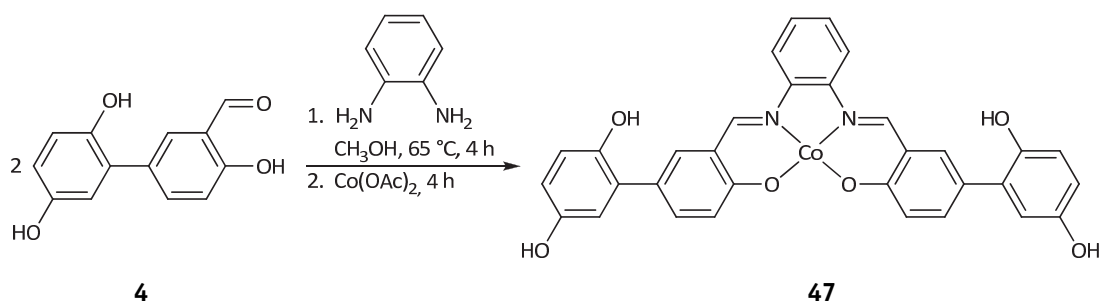
**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{32}H_{18}CoN_2O_6]^+$ ;  $m/z$  ber.: 541.0810, gef.: 541.0818.

**Elementaranalyse:**  $C_{32}H_{18}CoN_2O_6$  (541.42 g/mol) in Gew%

berechnet: C 62.11 H 4.10 N 5.17

gefunden: C 61.23 H 4.42 N 5.04.

### Darstellung von $[Co(dhp-salophen)]^{[23]}$



**Darstellung analog zu 46, Ansatzgröße:** 400 mg Aldehyd **4** (1.74 mmol, 2.0 eq); 93 mg Phenylendiamin (0.87 mmol, 1.0 eq); 216 mg Cobaltchlorid-hexahydrat (0.87 mmol, 1.0 eq); 70 mL Methanol.

**Ausbeute:** 315 mg (0.53 mmol, 62%; Lit.<sup>[23]</sup> 95%), dunkelbrauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[C_{32}H_{18}CoN_2O_6]^+$ ;  $m/z$  ber.: 585.0491, gef.: 585.0496.

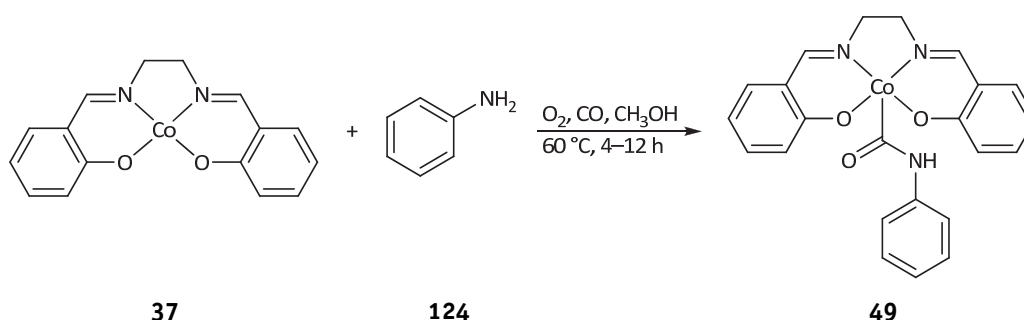
**Elementaranalyse:**  $C_{32}H_{22}CoN_2O_6 \cdot H_2O$  (607.48 g/mol) in Gew%

berechnet: C 63.27 H 3.98 N 4.61

gefunden: C 63.24 H 4.08 N 4.64.

## 6.7. Synthesevorschriften zur Darstellung von Cobalt(III)-Komplexen

### Darstellung von $[Co(salen)C(O)NHPPh]^{[neu]}$



In einem Stahlautoklaven (Glasliner) wurden 800 mg  $[Co(salen)]$  **37** (2.46 mmol, 3.3 mol%) in 6.90 g Anilin (74.1 mmol, 1.0 eq) sowie 2.37 g Methanol (74.1 mmol, 1.0 eq) gelöst. Danach wurden 8 bar Sauerstoff sowie 32 bar Kohlenmonoxid aufgedrückt und für vier bis zwölf Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde abgekühlt, der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung mit 40 mL Diethylether versetzt. Dabei

fiel ein leuchtend roter Feststoff aus, der abgetrennt, mit 20 mL Diethylether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** 820 mg (1.84 mmol, 75%), rotes Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CoN}_3\text{O}_3+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 468.0729, gef.: 468.0726.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.58–3.88 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.44 (dd,  $J$  = 10.7, 3.8 Hz, 2H, H4), 6.86 (t,  $J$  = 7.3, 1H, H10), 6.97 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H, H2), 7.08–7.20 (m, 6H, H3/H5/H9), 7.27 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, H8), 8.03 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ ), 8.95 (s, 1H, NH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 57.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 113.4 (C4), 116.9 (C8), 120.4 (C6), 121.2 (C2), 121.8 (C10), 128.6 (C9), 132.7 (C3), 133.4 (C5), 137.8 (C7), 162.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 165.1 (C1), 178.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

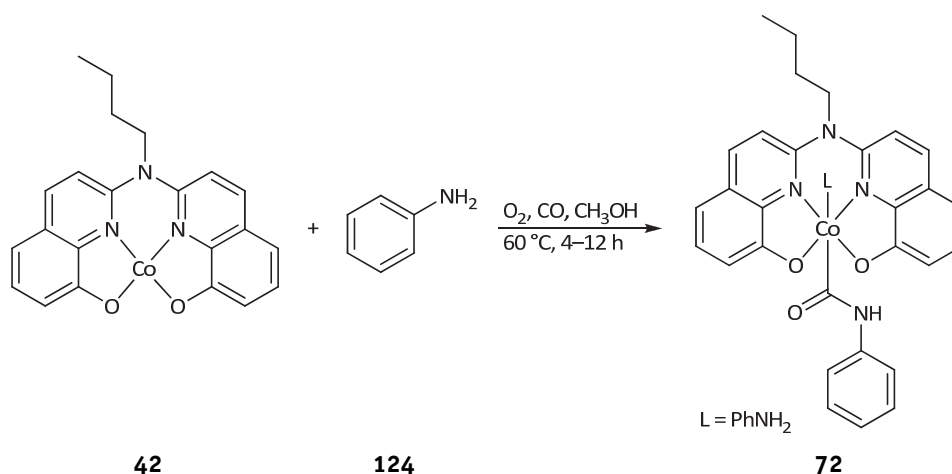
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CoN}_3\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$  (461.38 g/mol) in Gew%

berechnet: C 61.18 H 4.81 N 9.11

gefunden: C 61.15 H 4.72 N 9.20.

**XRD:**  $[\text{Co}(\text{salen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{py})]$  aus Methanol/Pyridin/Diethylether bei Raumtemperatur;  $[\text{Co}(\text{salen})\text{CONHPH}(\text{dmf})] \cdot \text{DMF}$  aus Dimethylformamid bei 4 °C.

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{PhNH}_2)]^{[\text{neu}]}$



**Darstellung analog zu 49, Ansatzgröße:** 600 mg  $[\text{Co}(\text{babhq})]$  **42** (1.44 mmol, 2.0 mol%); 6.90 g Anilin (74.1 mmol, 1.0 eq); 2.37 g Methanol (74.1 mmol, 1.0 eq).

**Ausbeute:** 635 mg (1.01 mmol, 70%), oranges Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{CoN}_4\text{O}_3+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 559.1151, gef.: 559.1158.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.02 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50–1.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.86–1.97 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Et}$ ), 4.45 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.00 (s, 2H,  $\text{NH}_2$  Anilin), 6.50 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H,  $p\text{-H}$  Anilin), 6.56 (dd,  $J$  = 8.4, 1.0 Hz, 2H,  $o\text{-H}$  Anilin), 6.85 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, H12), 6.98–7.04 (m, 4H, H5/ $m\text{-H}$  Anilin), 7.08–7.15 (m, 4H, H7/H11), 7.22

(d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, H10), 7.32 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H6), 7.62 (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H, H3), 8.37 (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H, H4), 9.47 (s, 1H, NH).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.0 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2\text{-Et}$ ), 49.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 109.7 (C5), 113.4 (C3), 113.6 (C7), 113.8 (*o*-C Anilin), 115.6 (*p*-C Anilin), 116.8 (C10), 122.0 (C12), 124.5 (C4a), 127.1 (C6), 128.6 (C11), 128.7 (*m*-C Anilin), 137.6 (C9), 137.9 (C4), 144.3 (C8a), 147.2 (C2), 148.4 (*ipso*-C Anilin), 166.6 (C8), 176.0–177.0 ( $\text{C=O}$ , via HMBC<sup>34</sup>).

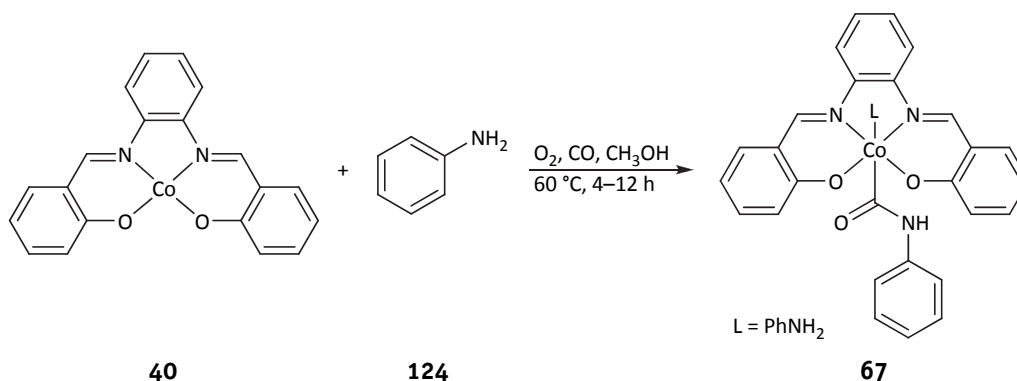
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{CoN}_5\text{O}_3$  (629.59 g/mol) in Gew%

berechnet: C 66.77 H 5.12 N 11.12

gefunden: C 65.68 H 5.00 N 11.07.

**XRD:**  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{py})]$  aus Methanol/Pyridin/Diethylether bei Raumtemperatur;  
 $[\text{Co}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{CH}_3\text{OH})]$  aus Methanol/Diethylether bei Raumtemperatur.

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{salophen})\text{C}(\text{O})\text{NHPH}(\text{PhNH}_2)]^{\text{[neu]}}$



**Darstellung analog zu 49, Ansatzgröße:** 400 mg  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  **40** (1.1 mmol, 1.5 mol%); 6.52 g Anilin (70.0 mmol, 1.0 eq); 2.24 g Methanol (70.0 mmol, 1.0 eq).

**Ausbeute:** 498 mg (0.85 mmol, 77%), rotes Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{CoN}_3\text{O}_3 + \text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 516.0729, gef.: 516.0728.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.08 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.48 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, *p*-H Anilin), 6.52–6.60 (m, 4H,  $\text{H}_4/\text{o}$ -H Anilin), 6.85 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H, H13), 6.96–7.03 (m, 2H, *m*-H Anilin), 7.08–7.16 (m, 4H,  $\text{H}_2/\text{H}_{12}$ ), 7.20–7.28 (m, 4H,  $\text{H}_3/\text{H}_{11}$ ), 7.36 (dd,  $J = 6.1, 3.2$  Hz, 2H, H8), 7.48–7.55 (m, 2H, H5), 8.21 (dd,  $J = 6.1, 3.4$  Hz, 2H, H9), 8.83 (s, 2H,  $\text{HC=N}$ ), 8.99 (s, 1H, NH).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 113.8 (*o*-C Anilin), 114.3 (C4), 115.6 (*p*-C Anilin), 115.8 (C9), 116.9 (C11), 120.0 (C6), 121.6 (C2), 122.1 (C13), 126.8 (C8), 128.6

<sup>34</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte das entsprechende Signal nicht gefunden werden, jedoch kann über die Auswertung des HMBC-Spektrums ein Signal-Bereich angegeben werden.

(C12), 128.7 (*m*-C Anilin), 134.1 (C3), 135.0 (C5), 137.7 (C10), 144.3 (C7), 148.4 (*ipso*-C Anilin), 156.2 (C=N), 166.7 (C1), 177.0–177.5 (C=O, via HMBC<sup>35</sup>).

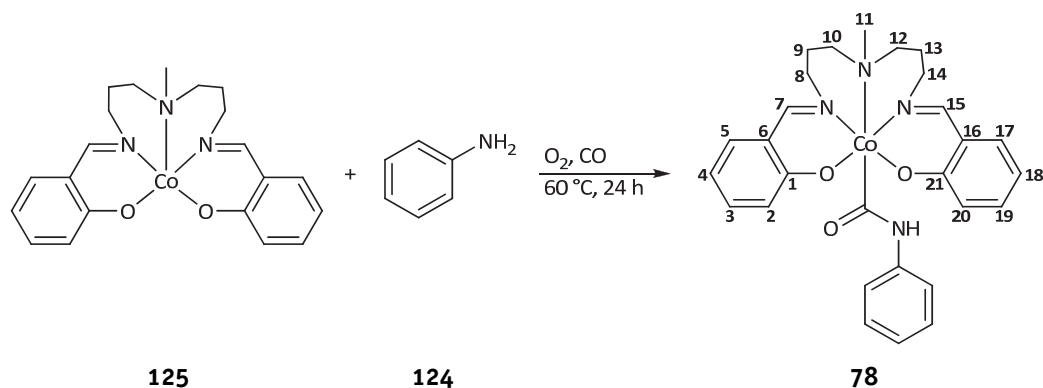
**Elementaranalyse:** C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (586.53 g/mol) in Gew%

berechnet: C 67.58 H 4.64 N 9.55

gefunden: C 67.28 H 4.62 N 9.57.

**XRD:** [Co(salophen)C(O)NHPH(PhNH<sub>2</sub>)] aus Methanol/Diethylether bei Raumtemperatur.

### Darstellung von [Co(salpryln)C(O)NHPH]<sup>[neu]</sup>



**Darstellung analog zu 49, Ansatzgröße:** 200 mg [Co(salpryln)] **125** (0.49 mmol, 0.7 mol%); 6.12 g Anilin (65.71 mmol, 1.0 eq).

**Ausbeute:** 124 mg (0.23 mmol, 48%), weinroter Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 553.1617, gef.: 553.1620.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.82–2.01 (m, 2H, H<sub>9</sub>/H<sub>13</sub>), 2.11 (dd, *J* = 27.6, 14.5 Hz, 1H, H<sub>9</sub>), 2.44 (dd, *J* = 27.2, 15.2 Hz, 1H, H<sub>13</sub>), 2.50–2.60 (m, 5H, H<sub>10</sub>/H<sub>11</sub>/H<sub>12</sub>), 2.90 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 3.05 (t, *J* = 10.9 Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 3.22 (t, *J* = 12.6 Hz, 1H, H<sub>12</sub>), 3.69 (t, *J* = 12.3 Hz, 1H, H<sub>10</sub>), 4.83–4.91 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 4.93 (dd, *J* = 17.7, 8.1 Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 6.30–6.37 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 6.36–6.41 (m, 1H, H<sub>18</sub>), 6.71 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 6.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H<sub>20</sub>), 6.81–6.86 (m, 1H, *p*-H Anilin), 6.89 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.93 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, H<sub>17</sub>), 6.96–7.01 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 7.02–7.10 (m, 5H, *o,m*-H Anilin/H<sub>19</sub>), 7.43 (s, 1H, H<sub>15</sub>), 7.51 (s, 1H, H<sub>7</sub>), 7.91 (s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 25.0 (C<sub>13</sub>), 29.0 (C<sub>9</sub>), 40.0 (C<sub>11</sub>), 49.7 (C<sub>14</sub>), 55.4 (C<sub>8</sub>), 57.9 (C<sub>12</sub>), 59.9 (C<sub>10</sub>), 114.4 (C<sub>4</sub>/C<sub>18</sub>), 118.7 (*o*-C Anilin), 121.2 (C<sub>6</sub>), 121.6 (C<sub>2</sub>), 121.9 (*p*-C Anilin), 122.6 (C<sub>20</sub>), 123.3 (C<sub>16</sub>), 128.3 (*m*-C Anilin), 132.2 (C<sub>17</sub>), 132–133.1 (C<sub>3</sub>/C<sub>5</sub>/C<sub>19</sub>), 138.6 (*ipso*-C Anilin), 162.3 (C<sub>7</sub>), 164.0 (C<sub>15</sub>), 166.0 (C<sub>1</sub>), 168.3 (C<sub>21</sub>), 182.5 (C=O).

<sup>35</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnte das entsprechende Signal nicht gefunden werden, jedoch kann über die Auswertung des HMBC-Spektrums ein Signal-Bereich angegeben werden.

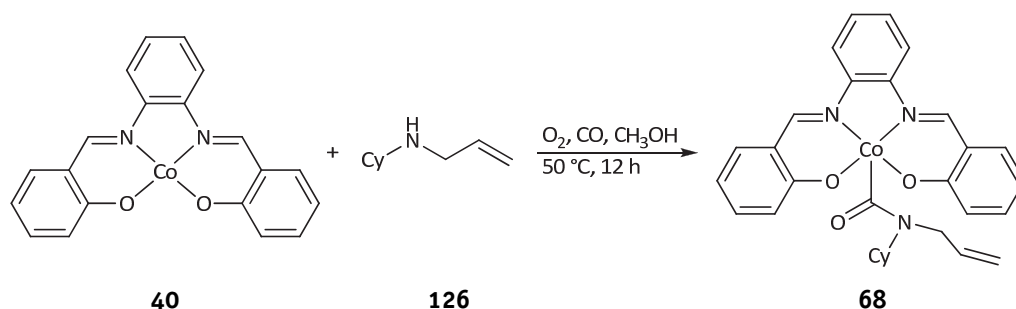
**Elementaranalyse:**  $C_{28}H_{31}CoN_4O_3$  (530.50 g/mol) in Gew%

berechnet: C 63.39 H 5.89 N 10.56

gefunden: C 62.92 H 5.78 N 10.47.

**XRD:**  $[Co(salpyln)C(O)NHPPh]$  aus Chloroform bei 4 °C.

**Darstellung von  $[Co(salophen)C(O)N(Cy)Allyl]$ <sup>[neu]</sup>**



**Darstellung analog zu 49, Ansatzgröße:** 373 mg  $[Co(salophen)]$  **40** (1.00 mmol, 1.0 eq); 696 mg Cyclohexylallylamin **126** (5.00 mmol, 5.0 eq); 6 mL Methanol.

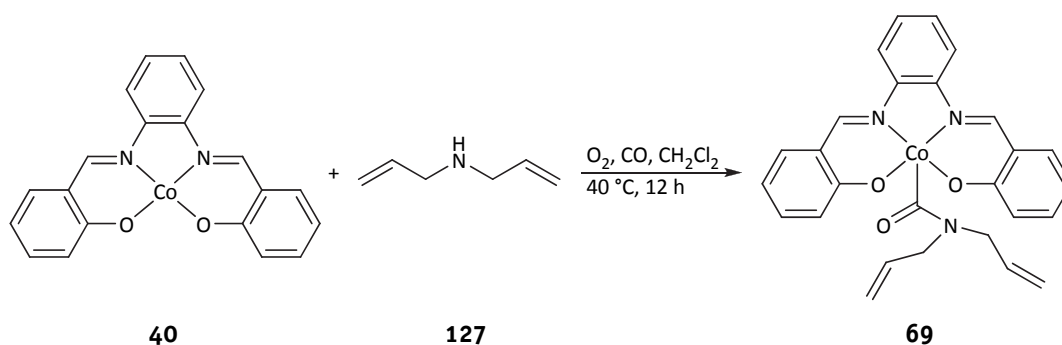
**Ausbeute:** 251 mg (0.74 mmol, 47%), schwarzes Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{30}H_{30}CoN_3O_3+Na]^+$ ;  $m/z$  ber.: 562.1511, gef.: 562.1509.

**$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $(CD_3)_2SO$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.90–1.40 (m, 6H, Cy-H), 1.42–1.78 (m, 5H, Cy-H), 3.64 (s, 1H, Allyl-H), 4.36–4.70 (m, 2H, Allyl-H), 5.31 (s, 2H, Allyl-H), 6.56 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, H4), 7.01 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, H2), 7.22 (ddd,  $J$  = 8.5, 6.8, 1.7 Hz, 2H, H3), 7.33 (dd,  $J$  = 6.2, 3.2 Hz, 2H, H8), 7.52 (dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, 2H, H5), 8.20 (dd,  $J$  = 6.3, 3.4 Hz, 2H, H9), 8.80 (s, 2H, HC=N).

**$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $(CD_3)_2SO$ ):  $\delta$  (ppm) = 25.2, 25.6, 31.5, 31.5, 113.1, 113.4, 113.8 (C4), 115.8 (C9), 119.7 (C6), 121.6 (C2), 126.3 (C8), 133.5 (C3), 134.6 (C5), 145.2 (C7), 155.7 (C=N), 161.8 (C1 od. C=O), 167.3 (C1 od. C=O). Die Signale der Cyclohexyl- sowie Allylgruppe konnten nicht vollständig detektiert werden.

**Darstellung von  $[Co(salophen)C(O)N(Allyl)_2]$ <sup>[neu]</sup>**





**Darstellung analog zu 49, Ansatzgröße:** 373 mg [Co(salophen)] **40** (1.00 mmol, 1.0 eq); 981 mg Diallylamin **127** (10.0 mmol, 10.0 eq); 10 mL Dichlormethan.

**Ausbeute:** 411 mg (0.83 mmol, 83%), schwarzes Pulver.

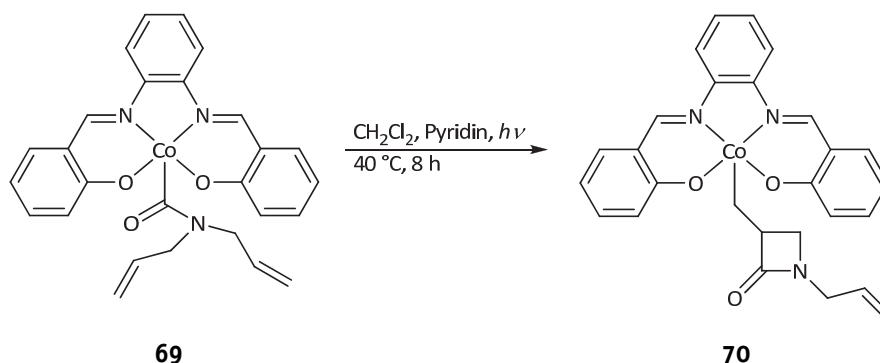
**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 497.1144, gef.: 497.1142;

[C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 520.1042, gef.: 520.1045.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 3.66 (bs, 2H, Allyl-H), 4.36 (bs, 2H, Allyl-H), 4.62 (bs, 2H, Allyl-H), 4.89 (bs, 2H, Allyl-H), 5.60–5.06 (m, 2H, Allyl-H), 6.57 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 6.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.24 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.34 (dd, *J* = 6.2, 3.2 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 7.51 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.20 (dd, *J* = 6.2, 3.4 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 8.77 (s, 2H, HC=N).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 114.0 (C<sub>4</sub>), 115.8 (C<sub>9</sub>), 120.1 (C<sub>6</sub>), 121.9 (C<sub>2</sub>), 126.4 (C<sub>8</sub>), 133.7 (C<sub>3</sub>), 134.6 (C<sub>5</sub>), 144.9 (C<sub>7</sub>), 155.7 (C=N), 164.7 (C<sub>1</sub> od. C=O), 167.0 (C<sub>1</sub> od. C=O). Die Signale der allylischen Gruppen konnten nicht detektiert werden.

### Darstellung von [Co(salophen)lactamoyl]<sup>[neu]</sup>



100 mg der Carbamoylverbindung **69** (0.20 mmol, 1.0 eq) wurden in eine Glasapparatur zur Bestrahlung mittels einer Hochdruck-Hg-UV-Lampe (PHILIPS HPK 125) überführt und mit 25 mL Dichlormethan sowie 16.3 µL Pyridin (0.20 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die rötliche Lösung wurde anschließend unter Rückfluss erhitzt und dabei acht Stunden lang bestrahlt. Anschließend wurde eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Ethylacetat) aufgereinigt.

**Ausbeute:** nicht bestimmt, rotbrauner Feststoff.

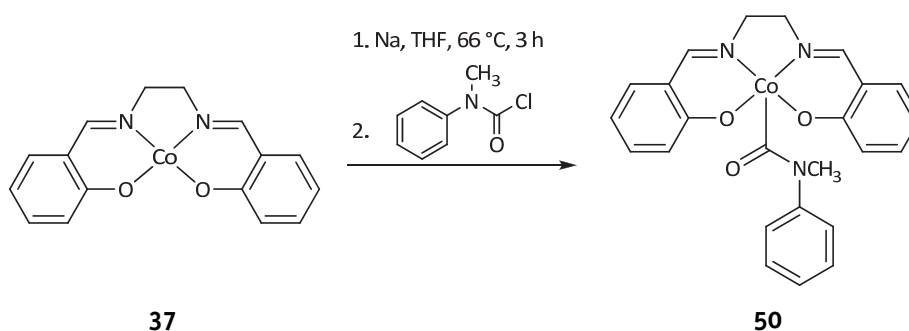
**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 520.1042, gef.: 520.1033.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 2.17–2.28 (m, 1H, Oxoazetidin-CH), 2.58 (dd, *J* = 5.7, 2.3 Hz, 1H, Oxoazetidin-CHH), 2.69–2.75 (m, 1H, CoCHH), 2.76–2.81 (m, 1H, Oxoazetidin-CHH), 2.86 (dd, *J* = 7.6, 3.2 Hz, 1H, CoCHH), 3.53 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.92–5.04 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.58 (tdd, *J* = 15.9, 10.5, 5.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 6.53 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 6.96 (dd, *J* = 8.1, 3.2 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.22 (tdd, *J* = 8.4, 6.8, 1.6 Hz, 2H,

H<sub>3</sub>), 7.29–7.36 (m, 2H, H<sub>8</sub>), 7.49 (ddd,  $J = 8.0, 3.2, 1.8$  Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.17–8.24 (m, 2H, H<sub>9</sub>), 8.79 (s, 1H, HC=N), 8.82 (s, 1H, HC=N).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 14.8 (CoCHH), 43.1 (NCH<sub>2</sub>), 47.2 (Oxoazetidin-CH<sub>2</sub>), 54.4 (Oxoazetidin-CH), 113.6 (C<sub>4</sub>/C<sub>4'</sub>), 115.3 (C<sub>9</sub>), 115.3 (C<sub>9'</sub>), 116.8 (CH=CH<sub>2</sub>), 119.7 (C<sub>6</sub>), 119.7 (C<sub>6'</sub>), 122.1 (C<sub>2</sub>), 122.2 (C<sub>2'</sub>), 126.6 (C<sub>8</sub>/C<sub>8'</sub>), 132.7 (CH=CH<sub>2</sub>), 133.9 (C<sub>3</sub>), 133.9 (C<sub>3'</sub>), 135.0 (C<sub>5</sub>/C<sub>5'</sub>), 144.2 (C<sub>7</sub>), 144.3 (C<sub>7'</sub>), 156.3 (HC=N), 156.4 (HC'=N), 164.8 (CO), 167.6 (C<sub>1</sub>), 167.7 (C<sub>1'</sub>).

### Darstellung von [Co(salen)C(O)N(CH<sub>3</sub>)Ph]<sup>[neu]</sup>



In 120 mL Tetrahydrofuran wurden 5.01 g [Co(salen)] **37** (15.4 mmol, 1.0 eq) suspendiert und mit 354 mg Natrium (15.4 mmol, 1.0 eq) versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend langsam auf 66 °C erhitzt und für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde wieder auf Raumtemperatur gebracht und 72 h weiter gerührt. Zu der intensiv dunkelgrünen Lösung wurde bei 0 °C eine Lösung von 2.54 g *N*-Methyl-*N*-Phenylcarbamoylchlorid (15.0 mmol, 1.0 eq) in 25 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Dabei trat ein Farbumschlag nach dunkelbraunrot ein. Die Mischung wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene braune Feststoff abgetrennt, mit Tetrahydrofuran gewaschen und am Feinvakuum gewaschen.

**Ausbeute:** 6.35 g Produktgemisch aus **37** und **50**, braunes Pulver.

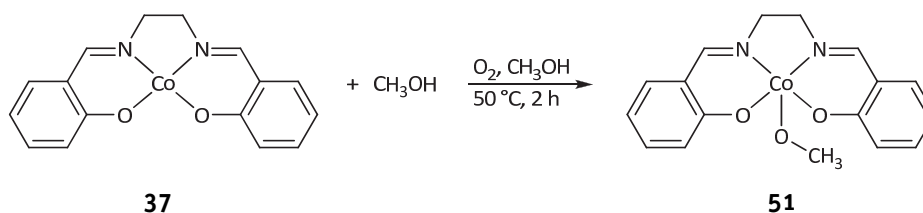
**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>+Na]<sup>+</sup>;  $m/z$  ber.: 482.0885, gef.: 482.0891.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 3.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.61–3.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.47 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.54 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.94 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.99 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.08 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.14 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.21 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.00 (s, 2H, HC=N).

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (477.11 g/mol) in Gew%

berechnet: C 60.38 H 8.80 N 5.07

gefunden: C 60.20 H 8.87 N 4.63.

**Darstellung von [Co(salen)OCH<sub>3</sub>]<sup>[25]</sup>**

[Co(salen)] **37** (475 mg, 1.46 mmol) wurde in 20 mL Methanol suspendiert. Nach Zugabe von etwa 1 g Molsieb 4 Å (Kügelchen) wurde für 2 h bei 50 °C unter Rühren Sauerstoff eingeleitet. Dabei entstand eine dunkle braunrote Mischung, die nach Abkühlen auf Raumtemperatur zentrifugiert wurde. Die überstehende klare Lösung wurde durch einen Spritzenfilter in ein separates SCHLENK-Rohr überführt und vollständig eingengt.

**Ausbeute:** 322 mg (0.90 mmol, 62%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 379.0463, gef.: 379.0463.

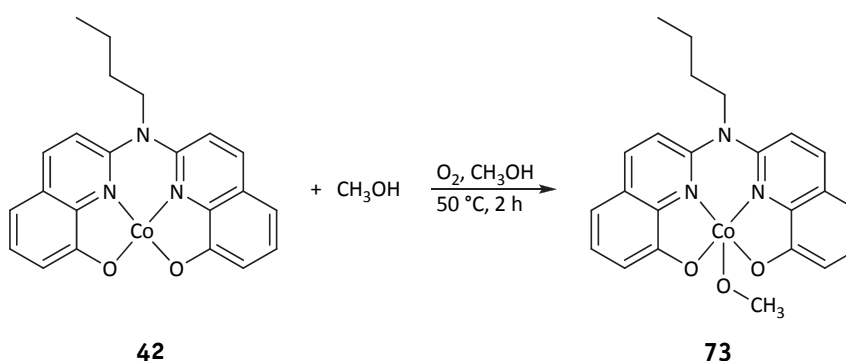
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 1.25 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, *J* = 13.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.43 (s, 2H, H<sub>4</sub>), 7.16 (m, 4H, H<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>), 7.26 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.06 (s, 2H, HC=N).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 52.1 (OCH<sub>3</sub>), 57.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 112.5 (C<sub>4</sub>), 119.2 (C<sub>6</sub>), 122.0 (C<sub>2</sub>), 132.9 (C<sub>3</sub>), 133.8 (C<sub>5</sub>), 164.5 (HC=N), 166.7 (C<sub>1</sub>).

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>OH (388.30 g/mol) in Gew%

berechnet: C 55.68 H 5.45 N 7.21

gefunden: C 54.96 H 4.89 N 7.50.

**Darstellung von [Co(babhq)OCH<sub>3</sub>]<sup>[neu]</sup>**

**Darstellung analog zu 51, Ansatzgröße:** 470 mg [Co(babhq)] **42** (1.13 mmol); 60 mL Methanol.

**Ausbeute:** 413 mg (0.92 mmol, 82%), grünbrauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 470.0885, gef.: 470.0888.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.97 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.44–1.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.87–1.99 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 4.47–4.55 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.01 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, H5), 7.25 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, H7), 7.39 (m, 2H, H6), 7.66 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 2H, H3), 8.43 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 2H, H4).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 49.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 52.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 109.1 (C5), 113.1 (C3), 114.4 (C7), 125.1 (C4a), 127.5 (C6), 138.8 (C4), 146.4 (C8a), 148.1 (C2), 168.7 (C8).

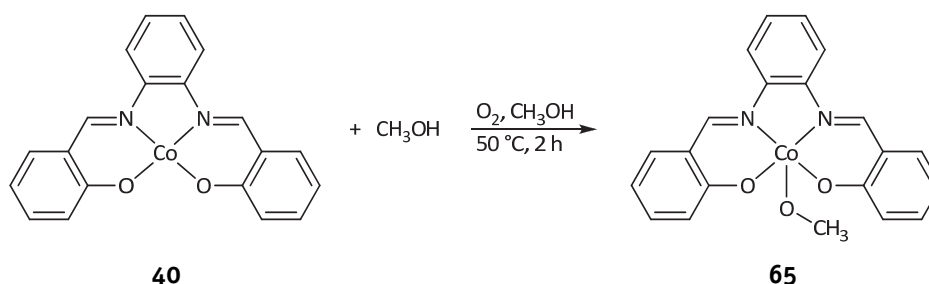
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{CoN}_3\text{O}_3$  (447.37 g/mol) in Gew%

berechnet: C 61.75 H 4.96 N 9.39

gefunden: C 57.35 H 4.68 N 9.23.

**XRD:**  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  aus Methanol/Diethylether bei Raumtemperatur.

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3]^{\text{[neu]}}$



**Darstellung analog zu 51, Ansatzgröße:** 373 mg  $[\text{Co}(\text{salophen})]$  **40** (1.00 mmol); 40 mL Methanol.

**Ausbeute:** 234 mg (0.58 mmol, 58%), oranger Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{CoN}_2\text{O}_3 + \text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 427.0463, gef.: 427.0468.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.12 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.53–6.63 (m, 2H, H4), 7.30 (dd,  $J$  = 4.6, 3.8 Hz, 4H, H2/H3), 7.43 (qd,  $J$  = 6.8, 3.6, 3.5 Hz, 2H, H8), 7.59 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, H5), 8.40 (qd,  $J$  = 6.9, 3.5, 3.4, Hz, 2H, H9), 8.77 (s, 2H,  $\text{HC=N}$ ).

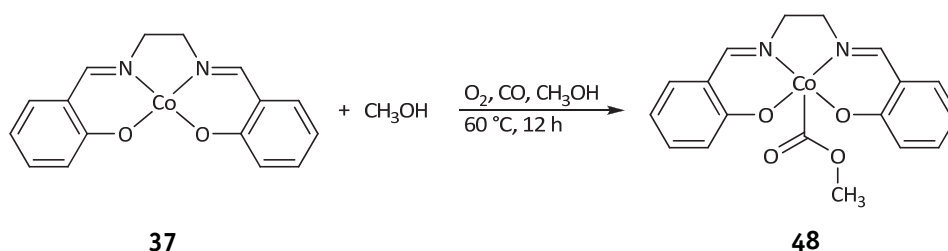
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 52.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 113.6 (C4), 116.2 (C9), 119.0 (C6), 122.3 (C2), 127.1 (C8), 134.4 (C3), 135.4 (C5), 145.0 (C7), 158.0 ( $\text{HC=N}$ ), 168.3 (C1).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{CoN}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (468.39 g/mol) in Gew%

berechnet: C 58.98 H 5.38 N 5.98

gefunden: C 57.50 H 5.28 N 5.85.

**XRD:**  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  aus Methanol/Diethylether bei Raumtemperatur.

**Darstellung von [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>]<sup>[24]</sup>**

In einem Stahlautoklaven wurden 1.00 g [Co(salen)] **37** (3.07 mmol) in 10 mL Methanol suspendiert. Es wurden 40 bar eines 4:1 Gemisches aus Kohlenmonoxid und Sauerstoff aufgedrückt und für zwölf Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde abgekühlt, der Überdruck abgelassen und die braun-schwarze Reaktionsmischung mit 40 mL Diethylether versetzt. Der entstandene orange Niederschlag wurde abgetrennt, mit 15 mL Diethylether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.10 mg (2.86 mmol, 93%), oranger Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 407.0413, gef.: 407.0411.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 3.48 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.50–3.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.38–6.48 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 6.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.12 (ddd, *J* = 8.6, 6.9, 1.8 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.20 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.00 (s, 2H, HC=N).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 53.4 (OCH<sub>3</sub>), 57.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 112.4 (C<sub>4</sub>), 120.2 (C<sub>6</sub>), 121.5 (C<sub>2</sub>), 132.6 (C<sub>3</sub>), 133.5 (C<sub>5</sub>), 163.4 (C=N), 166.0 (C<sub>1</sub>), 171.0–172.0 (C=O, via HMBC<sup>36</sup>).

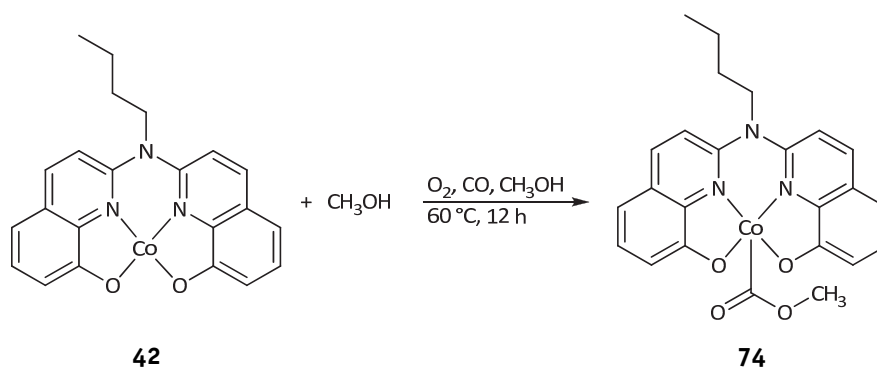
**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·0.5 CH<sub>3</sub>OH (400.29 g/mol) in Gew%

berechnet: C 55.51 H 4.78 N 7.00

gefunden: C 55.52 H 4.74 N 7.23.

**XRD:** [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> aus Methanol bei –30 °C; [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>(py)]·CH<sub>3</sub>OH aus Methanol/Pyridin bei 4 °C.

<sup>36</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnte das entsprechende Signal nicht gefunden werden, jedoch kann über die Auswertung des HMBC-Spektrums ein Signal-Bereich angegeben werden.

**Darstellung von [Co(babhq)C(O)OCH<sub>3</sub>]<sup>[neu]</sup>**

**Darstellung analog zu 48, Ansatzgröße:** 200 mg [Co(babhq)] **42** (0.48 mmol); 6 mL Methanol.

**Ausbeute:** 191 mg (0.40 mmol, 84%), oranges Pulver, welches bei 50 °C am Feinvakuum schwarz wird.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 498.0835, gef.: 498.0837; [C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 973.1777, gef.: 973.1780.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 0.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32–1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.69–1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Et), 3.24 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.40–4.51 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 6.94 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 6.97 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.29 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 7.60 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 8.35 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 18.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>Et), 49.6 (NCH<sub>2</sub>), 53.2 (OCH<sub>3</sub>), 108.8 (C<sub>5</sub>), 113.3 (C<sub>3</sub>), 113.6 (C<sub>7</sub>), 124.7 (C<sub>4a</sub>), 127.4 (C<sub>6</sub>), 138.4 (C<sub>4</sub>), 144.9 (C<sub>8a</sub>), 147.3 (C<sub>2</sub>), 167.8 (C<sub>8</sub>), 172.5–173.5 (C=O, via HMBC<sup>37</sup>).

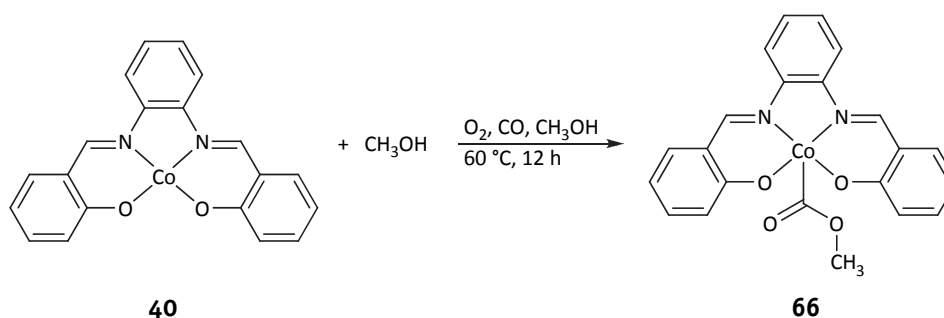
**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·0.5 CH<sub>3</sub>OH (491.40 g/mol) in Gew%

berechnet: C 59.88 H 4.92 N 8.55

gefunden: C 58.37 H 4.83 N 8.48.

**XRD:** [Co(babhq)C(O)OCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH aus Methanol/Diethylether bei Raumtemperatur.

<sup>37</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnte das entsprechende Signal nicht gefunden werden, jedoch kann über die Auswertung des HMBC-Spektrums ein Signal-Bereich angegeben werden.

**Darstellung von [Co(salophen)C(O)OCH<sub>3</sub>]<sup>[30]</sup>**

**Darstellung analog zu 48, Ansatzgröße:** 400 mg [Co(salophen)] **40** (1.07 mmol); 11 mL Methanol.

**Ausbeute:** 365 mg (0.84 mmol, 79%), dunkelrotes Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 455.0413, gef.: 455.0409.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 3.33 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.56 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 6.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.20–7.29 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 7.32 (dd, *J* = 6.1, 3.1 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 7.54 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.21 (dd, *J* = 6.0, 3.4 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 8.83 (s, 2H, HC=N).

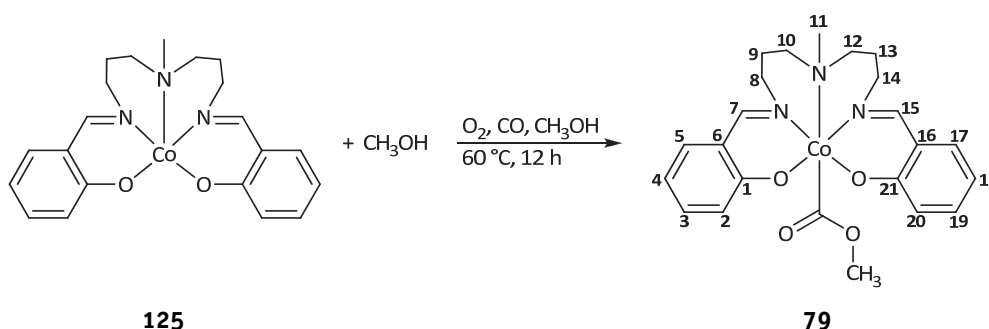
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 53.5 (OCH<sub>3</sub>), 113.4 (C<sub>4</sub>), 115.4 (C<sub>9</sub>), 119.9 (C<sub>6</sub>), 120.0 (C<sub>2</sub>), 126.6 (C<sub>8</sub>), 134.1 (C<sub>3</sub>), 135.1 (C<sub>5</sub>), 144.1 (C<sub>7</sub>), 156.5 (C=N), 167.7 (C<sub>1</sub>), 170.0–171.0 (C=O, via HMBC).

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>OH (464.36 g/mol) in Gew%

berechnet: C 59.49 H 4.56 N 6.03

gefunden: C 59.20 H 4.24 N 6.24.

**XRD:** [Co(salophen)C(O)OCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH aus Methanol bei –30 °C.

**Darstellung von [Co(salpyln)C(O)OCH<sub>3</sub>]<sup>[neu]</sup>**

**Darstellung analog zu 48, Ansatzgröße:** 200 mg [Co(salpyln)] **125** (0.49 mmol); 9.0 mL Methanol.

**Ausbeute:** 103 mg (0.22 mmol, 45%), roter Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 492.1304, gef.: 492.1303.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.0 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.83–1.95 (m, 2H, H<sub>9</sub>/H<sub>13</sub>), 2.09 (dd,  $J$  = 27.7, 15.1 Hz, 1H, H<sub>9</sub>), 2.22–2.30 (m, 1H, H<sub>13</sub>), 2.33 (s, 3H, H<sub>11</sub>), 2.44–2.50 (m, 2H, H<sub>10</sub>/H<sub>12</sub>), 2.89–3.02 (m, 2H, H<sub>8</sub>/H<sub>12</sub>), 3.13 (t,  $J$  = 11.2 Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 3.18 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.41 (t,  $J$  = 12.6 Hz, 1H, H<sub>10</sub>), 4.65 (t,  $J$  = 10.3 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 4.74 (dd,  $J$  = 19.3, 9.4 Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 6.28 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.36 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 1H, H<sub>18</sub>), 6.44 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 6.52 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, H<sub>20</sub>), 6.86 (dd,  $J$  = 11.3, 4.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 6.92 (dd,  $J$  = 11.1, 4.0 Hz, 1H, H<sub>19</sub>), 6.96–7.01 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 7.04 (dd,  $J$  = 7.7, 0.8 Hz, 1H, H<sub>17</sub>), 7.61 (s, 1H, H<sub>15</sub>), 7.70 (s, 1H, H<sub>7</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.7 (C<sub>13</sub>), 27.6 (C<sub>9</sub>), 39.0–40.0 (C<sub>11</sub>), 48.4 (C<sub>14</sub>), 51.8 (OCH<sub>3</sub>), 54.1 (C<sub>8</sub>), 56.9 (C<sub>12</sub>), 58.9 (C<sub>10</sub>), 113.0 (C<sub>4</sub>), 113.6 (C<sub>18</sub>), 121.3 (C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>), 121.6 (C<sub>20</sub>), 123.9 (C<sub>16</sub>), 131.6 (C<sub>17</sub>), 131.8 (C<sub>19</sub>), 131.9 (C<sub>3</sub>), 132.3 (C<sub>5</sub>), 162.7 (C<sub>7</sub>), 163.9 (C<sub>15</sub>), 166.1 (C<sub>1</sub>), 167.1 (C<sub>21</sub>), 180.7 (C=O).

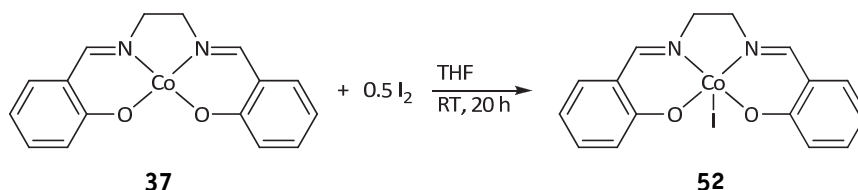
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{CoN}_3\text{O}_4$  (469.42 g/mol) in Gew%

berechnet: C 58.85 H 6.01 N 8.95

gefunden: C 58.16 H 5.81 N 8.79.

**XRD:**  $[\text{Co}(\text{salpryl})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]$  aus Methanol/Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$ .

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{salen})\text{I}]^{[26]}$



3.00 g  $[\text{Co}(\text{salen})]$  **37** (9.23 mmol, 2.0 eq) wurden in 100 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 1.17 g Iod (4.62 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Mischung wurde daraufhin sofort braun. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der ausgefallene braunschwarze Feststoff abgetrennt, mit 20 mL Tetrahydrofuran gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.76 mg (8.31 mmol, 90%; Lit.<sup>[26]</sup> 94%), braunschwarzer Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 325.0382, gef.: 325.0383.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.17 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.67 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 7.33–7.43 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 7.43–7.55 (m, 4H, H<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>), 8.31 (s, 2H, HC=N).

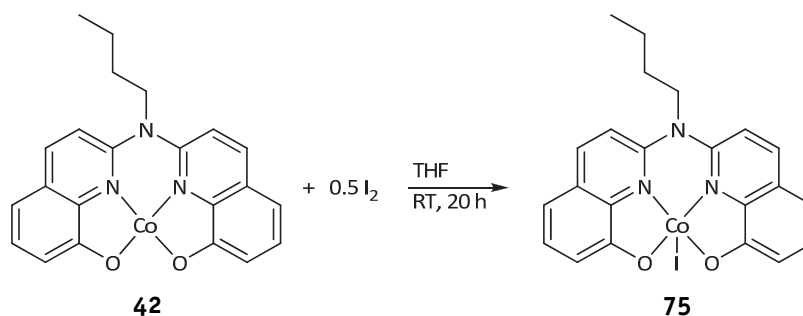
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 58.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 115.1 (C<sub>4</sub>), 118.6 (C<sub>6</sub>), 122.6 (C<sub>2</sub>), 134.4 (C<sub>5</sub>), 134.6 (C<sub>3</sub>), 165.1 (C<sub>1</sub>), 167.8 (C=N).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoIN}_2\text{O}_2$  (452.13 g/mol) in Gew%

berechnet: C 42.50 H 3.12 N 6.20

gefunden: C 42.93 H 3.29 N 6.09.



**Darstellung von [Co(babhq)I]<sup>[neu]</sup>**

**Darstellung analog zu 52, Ansatzgröße:** 438 mg [Co(babhq)] **42** (1.05 mmol, 2.0 eq); 134 mg Iod (0.53 mmol, 1.0 eq); 40 mL Tetrahydrofuran.

**Ausbeute:** 535 mg (0.98 mmol, 94%), graubrauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>CoIN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 541.9770, gef.: 541.9776.

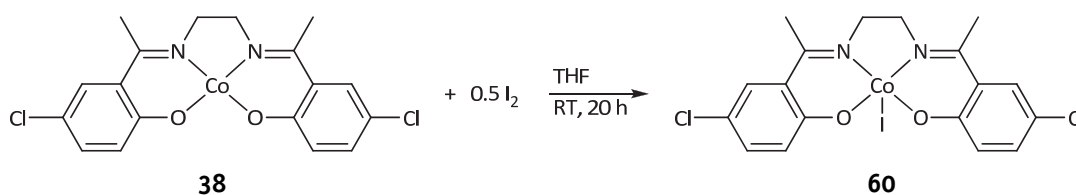
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 0.98 (t, *J* = 7.30 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43–1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.92–2.04 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Et), 4.65–4.70 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.28 (dd, *J* = 7.0, 1.7 Hz, 2H, H5), 7.52–7.63 (m, 4H, H6/H7), 7.92 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H, H3), 8.64 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, H4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 13.4 (CH<sub>3</sub>), 18.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>Et), 50.2 (NCH<sub>2</sub>), 112.1 (C5), 114.5 (C3), 116.1 (C7), 125.4 (C4a), 128.1 (C6), 140.4 (C4), 145.8 (C8a), 149.6 (C2), 166.8 (C8).

**Elementaranalyse:** C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>CoIN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (543.24 g/mol) in Gew%

berechnet: C 48.64 H 3.53 N 7.74

gefunden: C 43.06 H 3.33 N 6.80.

**Darstellung von [Co(α-CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)I]<sup>[28]</sup>**

**Darstellung analog zu 52, Ansatzgröße:** 379 mg [Co(α-CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)] **38** (0.90 mmol, 2.0 eq); 114 mg Iod (0.45 mmol, 1.0 eq); 20 mL Tetrahydrofuran.

**Ausbeute:** 457 mg (0.83 mmol, 93%), schwarzes Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 420.9915, gef.: 420.9916.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 2.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.22 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H3), 7.49 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H2), 7.78 (s, 2H, H5).

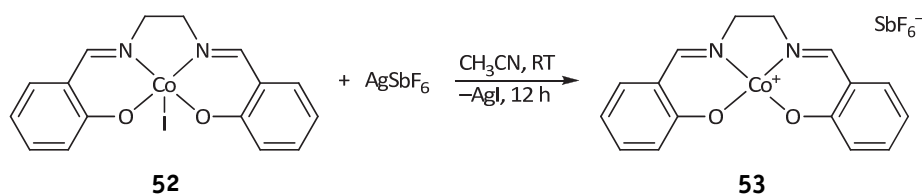
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 19.4 ( $\text{CH}_3$ ), 54.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 118.1 (C4), 121.5 (C6), 125.0 (C2), 129.2 (C5), 132.4 (C3), 163.7 (C1), 172.8 (C=N).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CoIN}_2\text{O}_2$  (549.08 g/mol) in Gew%

berechnet: C 39.37 H 2.94 N 5.10

gefunden: C 39.27 H 3.10 N 4.98.

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{salen})]\text{SbF}_6$ <sup>[neu]</sup>



1.35 g  $[\text{Co}(\text{salen})\text{I}]$  **52** (2.99 mmol, 1.0 eq) wurden zusammen mit 1.02 g Silberhexafluoroantimonat (2.99 mmol, 1.0 eq) eingewogen und unter Lichtausschluss mit 20 mL Acetonitril versetzt. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und eingeeengt. Der erhaltene braune Feststoff wurde am Feinvakuum bei 50 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 1.52 g (2.71 mmol, 91%), braunes Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 325.0382, gef.: 325.0378.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.16 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.67 (ddd,  $J = 7.9, 6.8, 1.3$  Hz, 2H, H4), 7.39 (ddd,  $J = 8.5, 6.8, 1.8$  Hz, 2H, H3), 7.44–7.53 (m, 4H, H2/H5), 8.29 (s, 2H, HC=N).

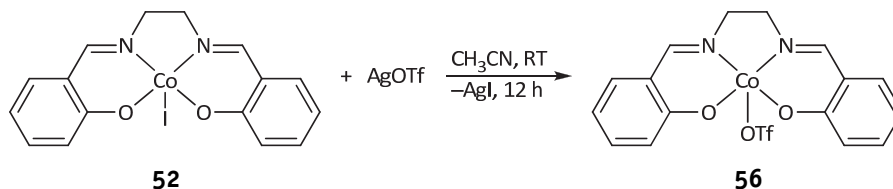
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 58.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 115.1 (C4), 118.6 (C6), 122.6 (C2), 134.4 (C5), 134.6 (C3), 165.1 (C1), 167.9 (C=N).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Sb} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (602.03 g/mol) in Gew%

berechnet: C 35.91 H 2.85 N 6.98

gefunden: C 34.92 H 2.85 N 6.47.

### Darstellung von $[\text{Co}(\text{salen})\text{OTf}]$ <sup>[neu]</sup>



**Darstellung analog zu 53, Ansatzgröße:** 295 mg  $[\text{Co}(\text{salen})\text{I}]$  **52** (1.10 mmol, 1.0 eq); 283 mg Silbertriflat (1.10 mmol, 1.0 eq); 20 mL Acetonitril.

**Ausbeute:** 545 mg (0.89 mmol, 81%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 325.0382, gef.: 325.0381.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 4.16 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.63–6.70 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 7.39 (ddd, *J* = 8.4, 6.8, 1.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.43–7.52 (m, 4H, H<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>), 8.29 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 58.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 115.1 (C<sub>4</sub>), 118.6 (C<sub>6</sub>), 122.6 (C<sub>2</sub>), 134.4 (C<sub>5</sub>), 134.6 (C<sub>3</sub>), 165.1 (C<sub>1</sub>), 167.8 (C=N). Das Signal des CF<sub>3</sub>-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

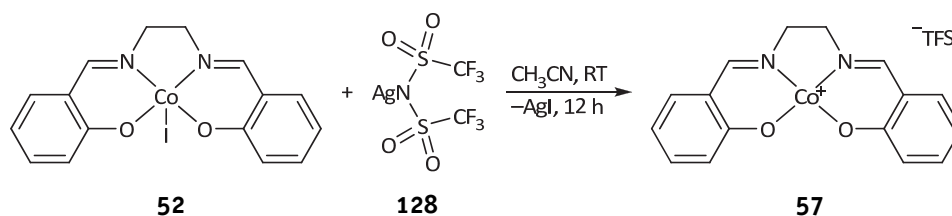
**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = –77.3 (s, CF<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>CoF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S·0.5 CH<sub>3</sub>CN (494.82 g/mol) in Gew%

berechnet: C 43.69 H 3.16 N 7.08 S 6.48

gefunden: C 41.33 H 3.42 N 6.83 S 7.07.

### Darstellung von [Co(salen)]TFSI<sup>[neu]</sup>



**Darstellung analog zu 53, Ansatzgröße:** 1.22 g [Co(salen)I] **52** (2.48 mmol, 1.0 eq); 0.96 g Silber-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **128** (2.48 mmol, 1.0 eq); 20 mL Acetonitril.

**Ausbeute:** 1.28 g (2.11 mmol, 85%), dunkelbrauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 325.0382, gef.: 325.0378.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 4.16 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.62–6.70 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 7.39 (ddd, *J* = 8.5, 6.8, 1.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.44–7.53 (m, 4H, H<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>), 8.29 (s, 2H, HC=N).

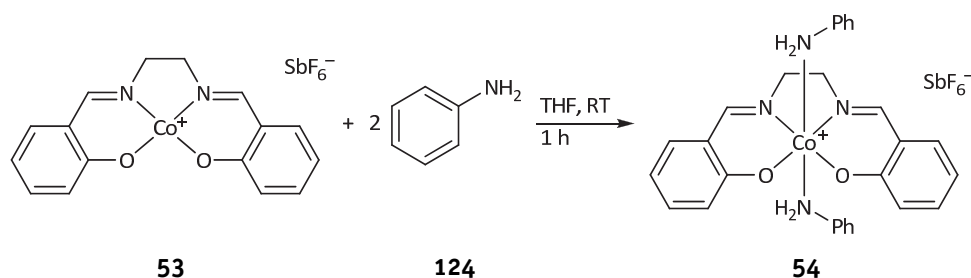
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 58.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 115.1 (C<sub>4</sub>), 118.6 (C<sub>6</sub>), 122.6 (C<sub>2</sub>), 134.4 (C<sub>5</sub>), 134.6 (C<sub>3</sub>), 165.1 (C<sub>1</sub>), 167.8 (C=N). Das Signal des CF<sub>3</sub>-Kohlenstoffatoms konnte nicht detektiert werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = –77.9 (s, CF<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (605.37 g/mol) in Gew%

berechnet: C 35.71 H 2.33 N 6.94 S 10.59

gefunden: C 35.79 H 2.62 N 8.51 S 10.43.

**Darstellung von [Co(salen)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sup>[neu]</sup>**

[Co(salen)]SbF<sub>6</sub> **53** (301 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL Tetrahydrofuran vorgelegt, mit 105 µL Anilin **124** (1.15 mmol, 2.3 eq) versetzt und mehrmals kurz erwärmt. Die anfängliche gelbbraune Suspension wurde rötlich braun und klarte auf. Die Mischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, durch einen Spritzenfilter filtriert und vollständig eingengt. Der bräunliche Rückstand wurde bei 50 °C am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 299 mg (0.40 mmol, 80%), braunes Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 511.1539, gef.: 511.1536;

[C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 418.0960, gef.: 418.0957.

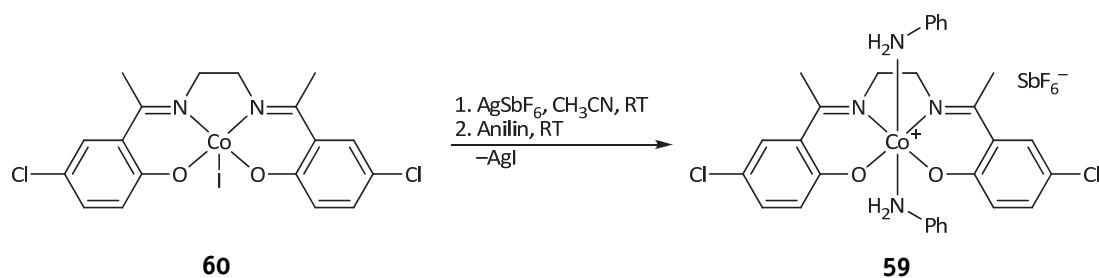
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ (ppm) = 3.89 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.17 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.50 (ddd, *J* = 7.9, 6.1, 1.9 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 6.66–6.73 (m, 4H, *o*-H Anilin), 6.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, *m*-H Anilin), 6.96–7.04 (m, 2H, *p*-H Anilin), 7.11–7.18 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 7.19–7.31 (m, 4H, H<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>), 7.96 (s, 2H, HC=N).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ (ppm) = 58.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 115.7 (C<sub>4</sub>), 119.2 (C<sub>6</sub>), 123.7 (*o*-C Anilin), 124.3 (C<sub>2</sub>), 126.2 (*p*-C Anilin), 129.5 (*m*-C Anilin), 135.6 (C<sub>3</sub>), 135.8 (C<sub>5</sub>), 140.7 (*ipso*-C Anilin), 166.4 (C<sub>1</sub>), 170.5 (C=N).

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Sb (747.23 g/mol) in Gew%

berechnet: C 45.01 H 3.78 N 7.50

gefunden: C 44.14 H 3.78 N 7.46.

**Darstellung von [Co(α-CH<sub>3</sub>-*p*-Cl-salen)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sup>[neu]</sup>**

Der Iodokomplex **60** (368 mg, 0.67 mmol, 1.0 eq) und Silberhexafluoroantimonat (230 mg, 0.67 mmol, 1.0 eq) wurden zusammen eingewogen und unter Lichtausschluss

mit 15 mL Acetonitril versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Anschließend wurden 125 µL Anilin (1.3 mmol, 2.0 eq) zugegeben, 10 min gerührt und der Feststoff danach abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde durch einen Spritzenfilter in einen weiteren Kolben überführt und eingengt. Der resultierende Rückstand wurde am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 441 mg (0.52 mmol, 78%), braunes Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 420.9915, gef.: 420.9913.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ (ppm) = 2.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.04 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.10 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, *o*-H Anilin), 6.93 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, *m*-H Anilin), 7.05 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, *p*-H Anilin), 7.16 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.26 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.46 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H, H<sub>5</sub>).

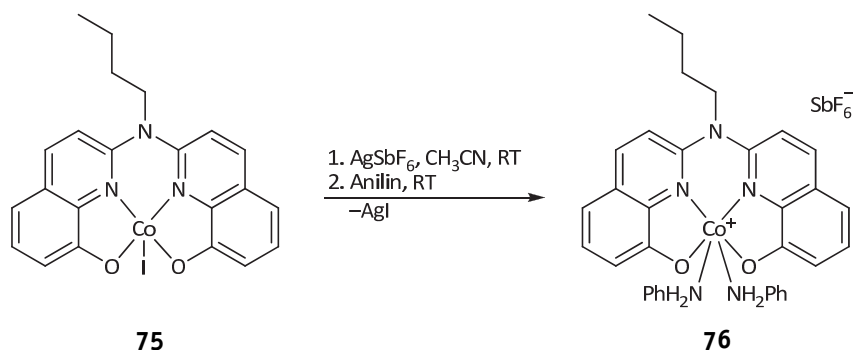
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ (ppm) = 19.9 (CH<sub>3</sub>), 55.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 119.9 (C<sub>4</sub>), 121.0 (C<sub>6</sub>), 123.3 (*o*-C Anilin), 126.2 (*p*-C Anilin), 126.6 (C<sub>2</sub>), 129.5 (*m*-C Anilin), 129.6 (C<sub>5</sub>), 133.9 (C<sub>3</sub>), 140.8 (*ipso*-C Anilin), 164.7 (C<sub>1</sub>), 177.0 (C=N).

**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Sb (844.17 g/mol) in Gew%

berechnet: C 42.68 H 3.58 N 6.64

gefunden: C 42.56 H 3.60 N 6.67.

### Darstellung von [Co(babhq)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub><sup>[neu]</sup>



**Darstellung analog zu 59, Ansatzgröße:** 100 mg [Co(babhq)I] **75** (0.18 mmol, 1.0 eq); 80 mg Silberhexafluoroantimonat (0.23 mmol, 1.3 eq); 35 µL Anilin (0.38 mmol, 2.1 eq); 6 mL Acetonitril.

**Ausbeute:** 154 mg (0.18 mmol, quant.), dunkelbrauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 602.1966, gef.: 602.1961.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ (ppm) = 1.09 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.67-1.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.80-3.67 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.60 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H, *o*-H Anilin), 5.81 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.64 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H, *m*-H Anilin), 6.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, *p*-H Anilin), 7.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 7.23 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.29 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 7.50 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, H<sub>6</sub>), 8.45 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H, H<sub>4</sub>).

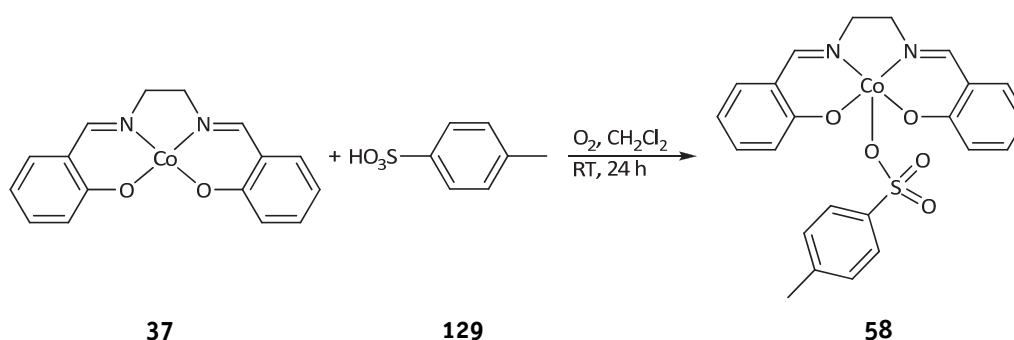
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.1 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>Et), 51.4 (NCH<sub>2</sub>), 113.7 (C5), 114.7 (C3), 119.3 (C7), 121.7 (*o*-C Anilin), 126.1 (*p*-C Anilin), 127.1 (C4a), 129.2 (C6), 129.5 (*m*-C Anilin), 140.6 (*ipso*-C Anilin), 141.7 (C4), 146.0 (C8a), 150.4 (C2), 166.3 (C8).

**Elementaranalyse:** C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Sb (838.34 g/mol) in Gew%

berechnet: C 48.71 H 3.97 N 8.35

gefunden: C 46.81 H 3.81 N 8.00.

### Darstellung von [Co(salen)OTs]<sup>[neu]</sup>



In 15 mL Dichlormethan wurden 300 mg [Co(salen)] **37** (0.92 mmol, 1.0 eq) und 159 mg *p*-Toluolsulfonsäure **129** (0.92 mmol, 1.0 eq) suspendiert. Der Reaktionskolben wurde mit einem Trockenrohr (CaCl<sub>2</sub>) versehen. Im Anschluss wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Reaktionsmischung zunehmend dunkler und bräunlicher wurde. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt, mit 10 mL Ether gewaschen und bei 50 °C am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 270 mg (0.54 mmol, 59%), oranger Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 519.0395, gef.: 519.0399.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.15 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.65 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 7.41-7.36 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 7.46 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, H<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>), 7.48 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2H, H<sub>8</sub>), 8.28 (s, 2H, HC=N).

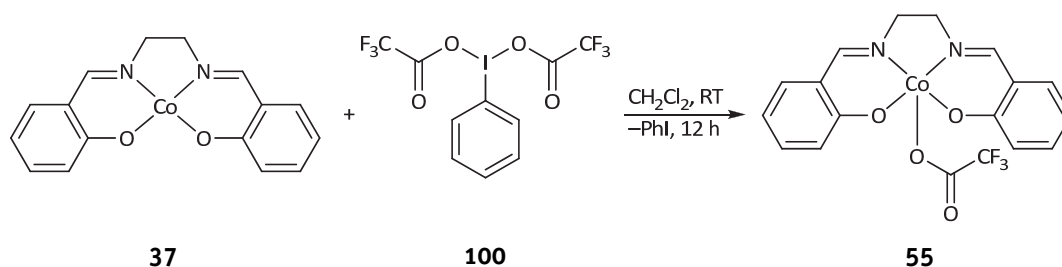
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  (ppm) = 20.3 (CH<sub>3</sub>), 57.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 114.8 (C<sub>4</sub>), 118.3 (C<sub>6</sub>), 122.2 (C<sub>2</sub>), 125.1 (C<sub>8</sub>), 127.6 (C<sub>9</sub>), 134.1 (C<sub>5</sub>), 134.3 (C<sub>3</sub>), 137.0 (C<sub>10</sub>), 146.0-147.0 (C<sub>7</sub>, via HMBC<sup>38</sup>), 164.7 (C<sub>1</sub>), 167.5 (C=N).

**Elementaranalyse:** C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (496.42 g/mol) in Gew%

berechnet: C 55.65 H 4.26 N 5.64 S 6.46

gefunden: C 52.67 H 4.41 N 4.99 S 6.89.

<sup>38</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnte das entsprechende Signal nicht gefunden werden, jedoch kann über die Auswertung des HMBC-Spektrums ein Signal-Bereich angegeben werden.

**Darstellung von [Co(salen)OC(O)CF<sub>3</sub>] abweichend zu [27]**

790 mg [Co(salen)] **37** (2.43 mmol, 1.9 eq) wurden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und mit 548 mg Bis(trifluoroacetoxy)iodosobenzol **100** (1.28 mmol, 1.0 eq) versetzt, wobei die Mischung sofort dunkler wurde. Diese wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 10 mL Diethylether wurde der ausgefallene Feststoff abgetrennt, mit 10 mL Diethylether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 887 mg (2.03 mmol, 83%), braunvioletter Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>CoF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 461.0130, gef.: 461.0128.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 4.16 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.71-6.62 (m, 2H, H<sub>4</sub>), 7.39 (ddd, *J* = 8.5, 6.8, 1.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.49 (dd, *J* = 11.1, 4.8 Hz, 4H, H<sub>2</sub>/H<sub>5</sub>), 8.30 (s, 2H, HC=N).

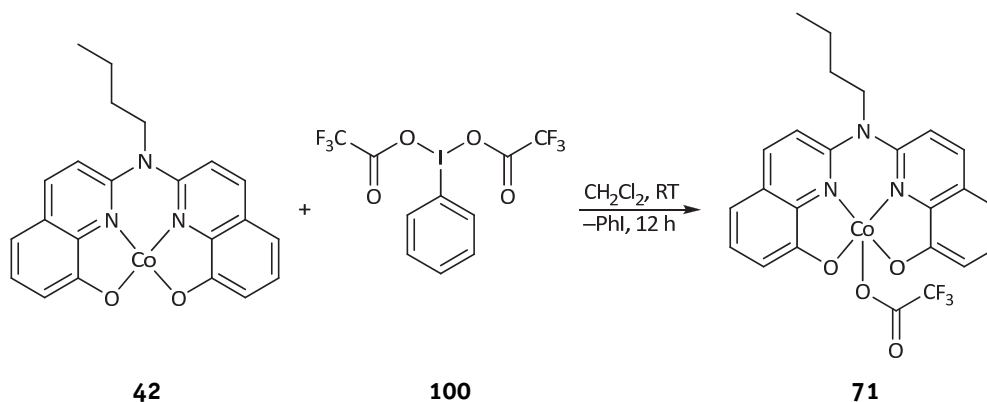
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 58.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 115.1 (C<sub>4</sub>), 118.6 (C<sub>6</sub>), 122.6 (C<sub>2</sub>), 134.4 (C<sub>3</sub>), 134.6 (C<sub>5</sub>), 157.3 (COCF<sub>3</sub>), 165.1 (C<sub>1</sub>), 167.8 (C=N). Das Kohlenstoffatom der CF<sub>3</sub>-Gruppe konnte nicht detektiert werden.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282.4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = -73.8 (s, CF<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>CoF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (438.24 g/mol) in Gew%

berechnet: C 49.33 H 3.22 N 6.39

gefunden: C 49.11 H 3.25 N 6.61.

**Darstellung von [Co(babhq)OC(O)CF<sub>3</sub>]<sup>[neu]</sup>**

**Darstellung analog zu 55, Ansatzgröße:** 722 mg [Co(babhq)] **42** (1.73 mmol, 1.9 eq); 392 mg Bis(trifluoracetoxy)iodosobenzol **100** (0.91 mmol, 1.0 eq); 40 mL Dichlormethan.

**Ausbeute:** 750 mg (1.42 mmol, 81%), graubrauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>CoF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 552.0552, gef.: 552.0559.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 0.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (td, *J* = 14.9, 7.4, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.86–2.07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Et), 4.52–4.80 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.27 (dd, *J* = 7.2, 1.7 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 7.45–7.66 (m, 4H, H<sub>6</sub>/H<sub>7</sub>), 7.92 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 8.63 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H, H<sub>4</sub>).

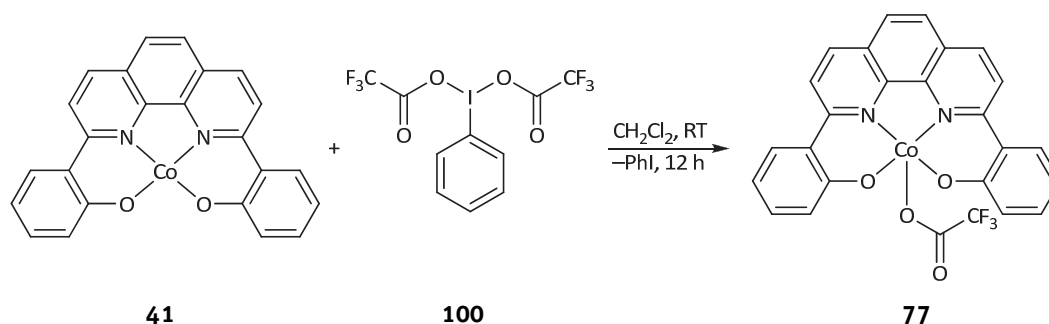
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 13.2 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>Et), 34.0 (CF<sub>3</sub>), 49.9 (NCH<sub>2</sub>), 111.8 (C<sub>5</sub>), 114.2 (C<sub>3</sub>), 115.8 (C<sub>7</sub>), 125.2 (C<sub>4a</sub>), 127.9 (C<sub>6</sub>), 140.2 (C<sub>4</sub>), 145.5 (C<sub>8a</sub>), 149.4 (C<sub>2</sub>), 166.6 (C<sub>8</sub>). Das Kohlenstoffatom der CF<sub>3</sub>-Gruppe konnte nicht detektiert werden.

**Elementaranalyse:** C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>CoF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·1/4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (549.90 g/mol) in Gew%

berechnet: C 52.90 H 3.57 N 7.63

gefunden: C 52.74 H 3.54 N 7.66.

**Darstellung von [Co(bpphen)OC(O)CF<sub>3</sub>]<sup>[neu]</sup>**



**Darstellung analog zu 55, Ansatzgröße:** 506 mg [Co(bpphen)] **41** (1.20 mmol, 1.9 eq); 268 mg Bis(trifluoracetoxy)iodosobenzol **100** (0.62 mmol, 1.0 eq); 20 mL Tetrahydrofuran.

**Ausbeute:** 550 mg (1.03 mmol, 86%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>CoF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 557.0130, gef.: 557.0147.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 6.88 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 7.47 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.87 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 8.37 (s, 2H, H<sub>12</sub>), 8.41 (m, *J* = 7.4 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 9.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 116.3 (C<sub>4</sub>), 117.2 (C<sub>6</sub>), 121.9 (C<sub>9</sub>), 124.6 (C<sub>2</sub>), 125.9 (C<sub>12</sub>), 127.5 (C<sub>11</sub>), 129.2 (C<sub>5</sub>), 132.9 (C<sub>3</sub>), 138.6 (C<sub>10</sub>), 147.7 (C<sub>13</sub>), 155.3 (C<sub>7</sub>), 165.1 (C<sub>1</sub>). Das Kohlenstoffatom der CF<sub>3</sub>-Gruppe konnte nicht detektiert werden.



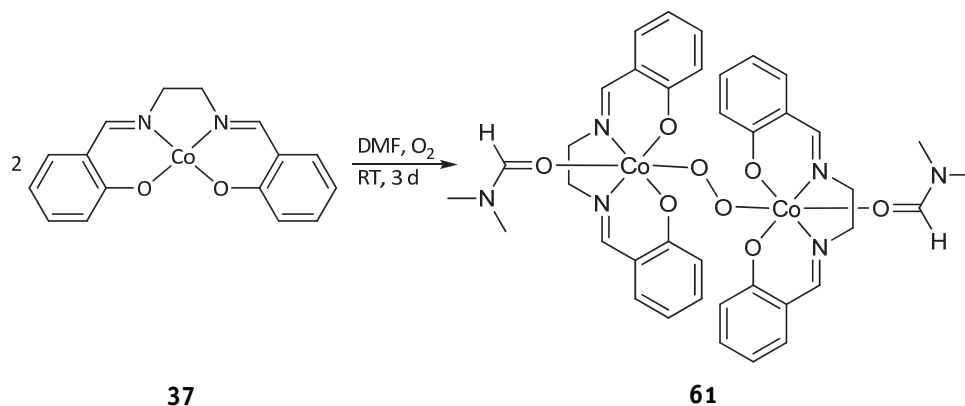
**$^{19}\text{F}$ -NMR** (282.4 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = -73.5 (s,  $\text{CF}_3$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{CoF}_3\text{N}_2\text{O}_4$  (534.33 g/mol) in Gew%

berechnet: C 58.44 H 2.64 N 5.24

gefunden: C 58.01 H 2.71 N 5.14.

### Darstellung von $\{[\text{Co}(\text{salen})(\text{dmf})]_2(\mu\text{-O}_2)\}^{[29]}$



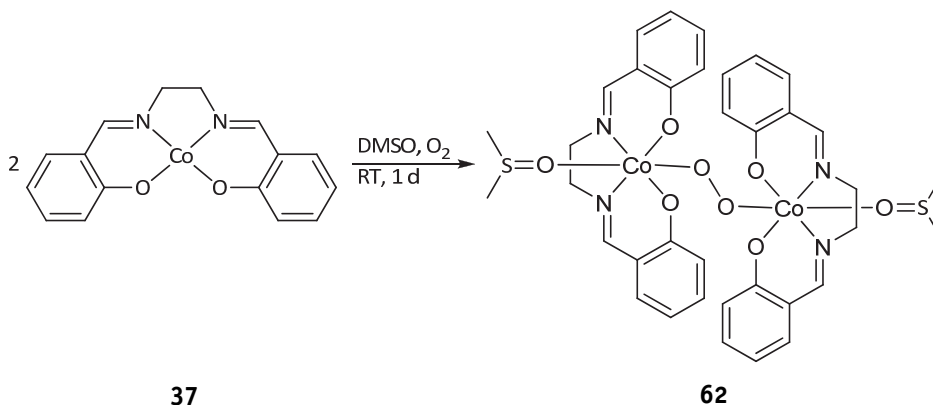
501 mg  $[\text{Co}(\text{salen})]$  **37** (1.54 mmol) wurde in 40 mL *N,N*-Dimethylformamid teilweise gelöst. Die gesättigte Lösung wurde durch einen Spritzenfilter in einen weiteren Kolben überführt und dieser mit einem Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) versehen. Nach drei Tagen bildete sich ein schwarzer, mikrokristalliner Feststoff, der abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** nicht bestimmt; schwarzer, mikrokristalliner Feststoff.

**Raman:** KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 220 (s), 243 (s), 340 (m), 368 (m), 431 (m), 474 (w), 523 (s), 596 (w), 626 (m),  $\nu(\text{O-O})$  898 (b), 1146 (w), 1176 (w), 1333 (m), 1349 (m), 1444 (m), 1530 (s), 1606 (b), 1628 (s), 1641 (m).

### Darstellung von $\{[\text{Co}(\text{salen})(\text{dmsO})]_2(\mu\text{-O}_2)\}^{[29]}$

- mit Luftsauerstoff -

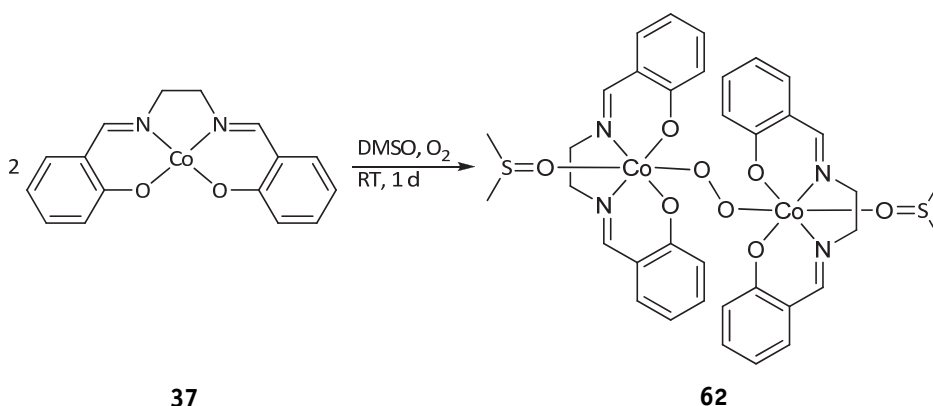


**Darstellung analog zu 61, Ansatzgröße:** 220 mg [Co(salen)] **37** (0.68 mmol); 25 mL Dimethylsulfoxid.

**Ausbeute:** nicht bestimmt; schwarzer, mikrokristalliner Feststoff.

**Raman:** KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 221 (s), 248 (m), 352 (m), 425 (m), 473 (w), 482 (w), 529 (s), 627 (m), 789 (w),  $\nu(\text{O}-\text{O})$  878 (b), 953 (w), 1015 (w), 1333 (w), 1347 (w), 1532 (w), 1632 (w), 1642 (w).

– mit reinem Sauerstoff –



Eine Suspension von 202 mg [Co(salen)] **37** (0.62 mmol) in 40 mL Tetrahydrofuran wurde mit 3.0 mL Dimethylsulfoxid versetzt. Anschließend wurde für 10 min Sauerstoff (verdichtet, über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> geleitet) eingeleitet, wobei bereits nach etwa zwei Minuten die Bildung eines braunen Niederschlags zu beobachten war. Das Gemisch wurde nach Beendigung der Gaszufuhr für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** quantitativ; brauner, amorpher Feststoff.

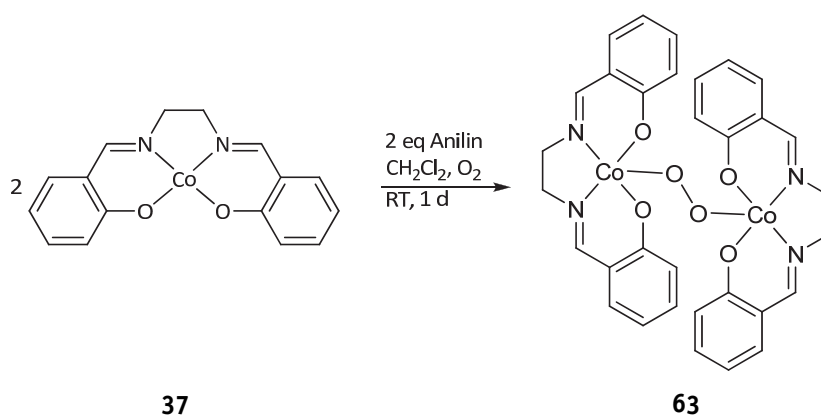
**Raman:** KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 220 (w), 246 (w), 345 (w), 424 (w), 455 (w), 516 (w), 530 (w), 620 (w), 659 (w), 800 (w),  $\nu(\text{O}-\text{O})$  902 (w), 1030 (w), 1351 (m), 1442 (w), 1530 (m), 1575 (w), 1595 (w), 1614 (m).

**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (838.72 g/mol) in Gew%

berechnet: C 51.55 H 4.81 N 6.68

gefunden: C 51.55 H 4.85 N 6.65.

### Darstellung von $[\{\text{Co}(\text{salen})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$



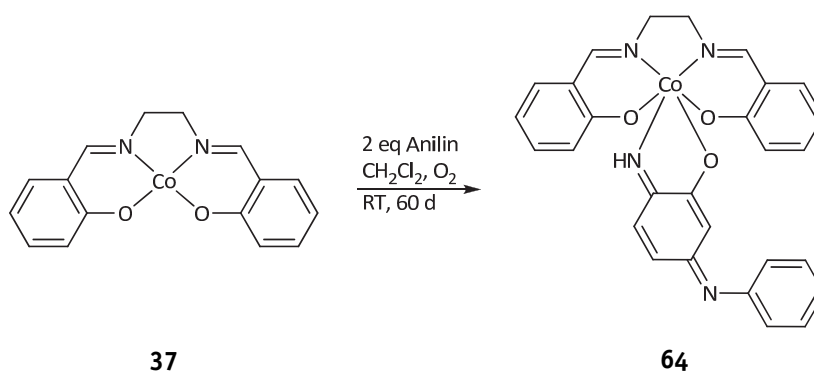
200 mg  $[\text{Co}(\text{salen})]$  **37** (0.62 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL Dichlormethan und mit 110  $\mu\text{L}$  Anilin (1.23 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die Mischung wurde unter Umschwenken leicht erwärmt und nach dem Abkühlen mit einem Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) versehen. Innerhalb von wenigen Stunden wird die anfangs orange Lösung immer dunkler, wobei ein Feststoff auskristallisierte. Die Mikrokristalle wurden nach etwa 24 h abgetrennt, in Aceton suspendiert, mit Diethylether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** nicht bestimmt; schwarzer, mikrokristalliner Feststoff, literaturbekannt<sup>[29]</sup>.

**Raman:** KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 127.5 (w), 231.9 (w), 362.5 (w), 458.1 (w), 519.2 (w), 553.8 (w), 661.9 (w), 803.4 (m), 856.9 (w), 908.2 (w), 1032.0 (w), 1147.1 (w), 1326.2 (m), 1352.3 (m), 1445.1 (m), 1532.2 (m), 1598.6 (w).

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_3]^+$ ;  $m/z$  ber.: 341.0331, gef.: 341.0330.

### Darstellung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\{\text{6-imino-3-(phenylimino)cyclohexa-1,4-dienolato}\}-\kappa\text{N}^6, \kappa\text{O}^1]$



200 mg  $[\text{Co}(\text{salen})]$  **37** (0.62 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL Dichlormethan und mit 110  $\mu\text{L}$  Anilin (1.23 mmol, 2.0 eq) versetzt. Die Mischung wurde unter Umschwenken leicht erwärmt und nach dem Abkühlen mit einem Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) versehen. Innerhalb von wenigen Stunden wird die anfangs orange Lösung immer dunkler, wobei

ein Feststoff auskristallisierte. Nach 24 h wurde die überstehende Lösung abgetrennt und in einen weiteren SCHLENK-Kolben überführt. Dieser wurde mit einem Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) versehen und 60 Tage stehen gelassen. Es bildete sich ein kristalliner Feststoff, welcher abgetrennt und zwei Mal mit jeweils 20 mL Diethylether gewaschen wurde.

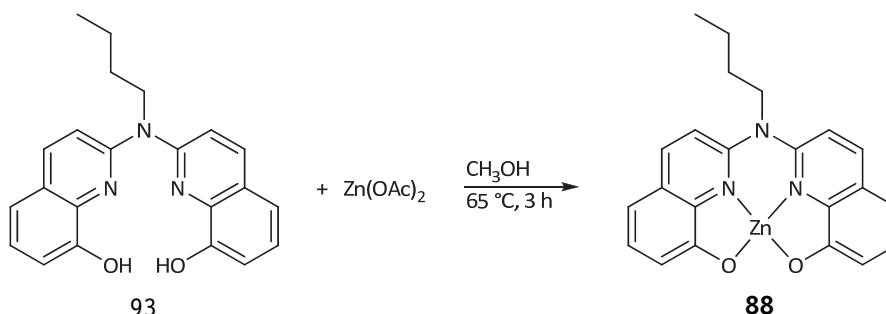
**Ausbeute:** nicht bestimmt; rot-schwarzer, mikrokristalliner Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{CoN}_4\text{O}_3+\text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 523.1175, gef.: 523.1175.

**XRD:**  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\{6\text{-imino-3-(phenylimino)cyclohexa-1,4-dienolato}\}-\kappa\text{N}^6, \kappa\text{O}^1]\cdot\text{THF}$  aus Reaktionsmischung bei Raumtemperatur.

## 6.8. Synthesevorschriften zur Darstellung von Zinkkomplexen

### Darstellung von $[\text{Zn}(\text{babhq})]$ <sup>[33]</sup>



Es wurden 715 mg (1.99 mmol, 1.0 eq) Ligand  $\text{H}_2(\text{babhq})$  **93** in 60 mL Methanol gelöst und mit 437 mg (2.00 mmol, 1.0 eq) Zinkacetat-dihydrat versetzt. Die Mischung wurde erhitzt, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Nach 2 h Rühren bei Siedetemperatur wurde die Suspension abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abgetrennt. Dieser wurde mit 15 mL Ether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 615 mg (1.46 mmol, 73%; Lit.<sup>[33]</sup> 80%), hellgelbes Pulver.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 422.0842, gef.: 422.0832.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.79 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (td,  $J = 14.5, 7.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.61–1.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 4.38 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.79 (dd,  $J = 7.8, 0.9$  Hz, 2H, H7), 6.88 (dd,  $J = 7.8, 0.9$  Hz, 2H, H5), 7.28 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H6), 7.66 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, H3), 8.36 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, H4).

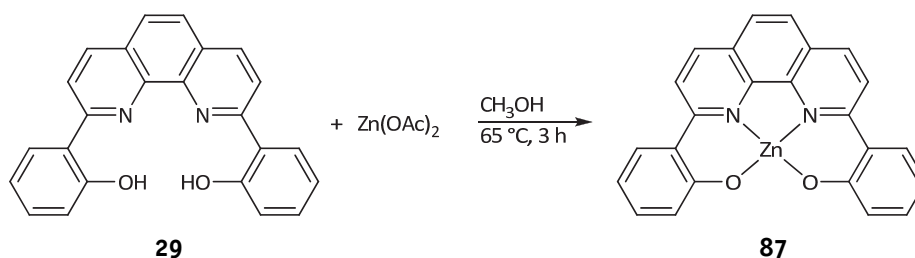
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.3 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 49.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 108.6 (C5), 112.4 (C7), 114.6 (C3), 125.1 (C4a), 127.9 (C6), 136.9 (C8a), 140.0 (C4), 151.8 (C2), 161.3 (C8).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{Zn}\cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (431.82 g/mol) in Gew%

berechnet: C 61.19 H 4.67 N 9.73

gefunden: C 61.14 H 4.61 N 9.69.

**XRD:**  $[\text{Zn}(\text{babhq})\text{CH}_3\text{OH}]\cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  aus Methanol/Diethylether bei Raumtemperatur.

**Darstellung von [Zn(bpphen)]<sup>[neu]</sup>**

**Darstellung analog zu 88, Ansatzgröße:** 700 mg H<sub>2</sub>(bpphen) **29** (1.92 mmol, 1.0 eq); 422 mg Zinkacetat-dihydrat (1.92 mmol, 1.0 eq); 40 mL Methanol.

**Ausbeute:** 661 mg (1.55 mmol, 80%), gelbes Pulver.

**HR-APCI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 427.0420, gef.: 427.0420.

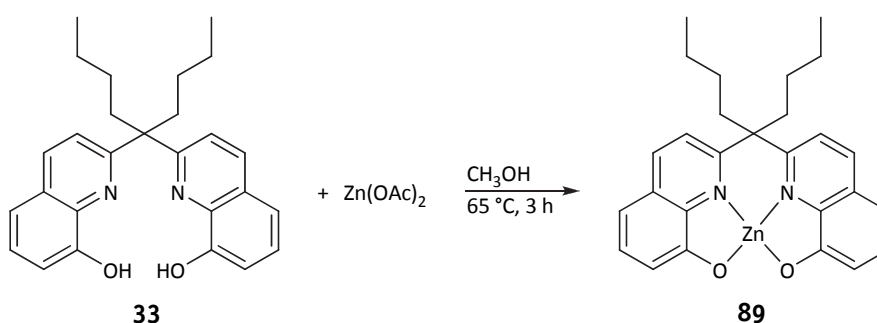
**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 6.57 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.3 Hz, 2H, H<sub>4</sub>), 6.83 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 2H, H<sub>2</sub>), 7.22 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 7.93 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 2H, H<sub>5</sub>), 8.03 (s, 2H, H<sub>12</sub>), 8.42 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, H<sub>9</sub>), 8.65 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 113.3 (C<sub>4</sub>), 119.7 (C<sub>6</sub>), 122.6 (C<sub>9</sub>), 124.3 (C<sub>2</sub>), 124.8 (C<sub>12</sub>), 125.4 (C<sub>11</sub>), 129.8 (C<sub>5</sub>), 132.3 (C<sub>3</sub>), 138.2 (C<sub>13</sub>), 138.5 (C<sub>10</sub>), 158.6 (C<sub>7</sub>), 170.2 (C<sub>1</sub>).

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn (427.79 g/mol) in Gew%

berechnet: C 67.38 H 3.30 N 6.55

gefunden: C 66.82 H 3.40 N 6.47.

**Darstellung von [Zn(nbhq)]<sup>[neu]</sup>**

**Darstellung analog zu 88, Ansatzgröße:** 630 mg H<sub>2</sub>(nbhq) **33** (1.52 mmol, 1.0 eq); 334 mg Zinkacetat-Dihydrat (1.52 mmol, 1.0 eq); 60 mL Methanol.

**Ausbeute:** 647 mg (1.35 mmol, 89%), hellgelbes Pulver.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 499.1334, gef.: 499.1344.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = 0.75 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.83–1.06 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Et), 1.23 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 4H, CCH<sub>2</sub>), 6.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H<sub>7</sub>), 6.78

(d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, H5), 7.36 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H6), 7.88 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, H3), 8.37 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H, H4).

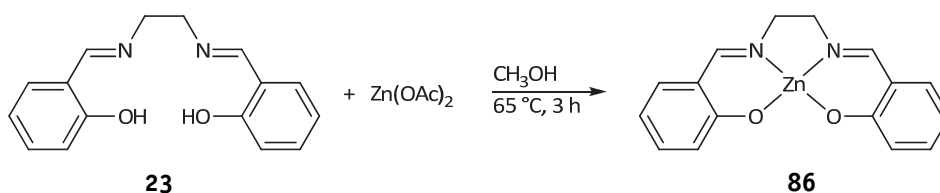
$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.7 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>Et), 40.3 (CCH<sub>2</sub>), 51.9 (CCH<sub>2</sub>), 108.4 (C5), 111.9 (C7), 120.5 (C3), 127.3 (C4a), 129.8 (C6), 138.8 (C4), 139.0 (C8a), 159.9 (C2), 162.4 (C8).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$  (477.93 g/mol) in Gew%

berechnet: C 67.85 H 5.91 N 5.86

gefunden: C 59.31 H 5.83 N 4.65.

### Darstellung von $[\text{Zn}(\text{salen})]$ <sup>[32]</sup>



**Darstellung analog zu 88, Ansatzgröße:** 805 mg  $\text{H}_2(\text{salen})$  **23** (3.00 mmol, 1.0 eq); 659 mg Zinkacetat-dihydrat (3.00 mmol, 1.0 eq); 70 mL Methanol.

**Ausbeute:** 940 mg (2.8 mmol, 95%; Lit.<sup>[32]</sup> 80%), hellgelbes Pulver.

**HR-APCI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}+\text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 331.0417, gef.: 331.0420.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.71 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.35–6.45 (m, 2H, H4), 6.61 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, H2), 7.08–7.18 (m, 4H, H3/H5), 8.43 (s, 2H, HC=N).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 55.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 112.0 (C4), 119.2 (C6), 122.6 (C2), 132.6 (C3), 134.5 (C5), 167.9 (HC=N), 170.9 (C1).

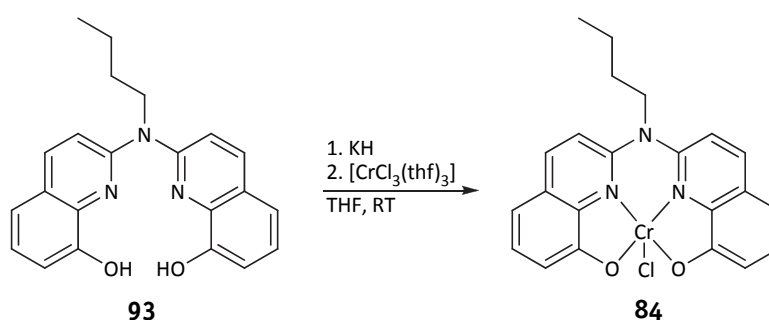
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$  (331.70 g/mol) in Gew%

berechnet: C 57.93 H 4.25 N 8.45

gefunden: C 57.99 H 4.26 N 8.44.

## 6.9. Synthesevorschriften zur Darstellung von Chromkomplexen

### Darstellung von $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{Cl}]$ <sup>[neu]</sup>



Bei Raumtemperatur wurden 513 mg (1.43 mmol, 1.0 eq)  $H_2(babhq)$  **93** sowie 118 mg (2.86 mmol, 2.0 eq) Kaliumhydrid in 20 mL Tetrahydrofuran suspendiert und solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Im Anschluss wurde eine Suspension aus 537 mg (1.43 mmol, 1.0 eq)  $[CrCl_3(thf)_3]$  in 20 mL Tetrahydrofuran zur hellgelben Reaktionsmischung zugegeben. Diese wurde dabei grüngelb und wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde etwas eingeengt und mit dest. Wasser versetzt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 545 mg (1.23 mmol, 86%), gelber Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{22}H_{19}CrN_3O_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 409.0878, gef.: 409.0879.

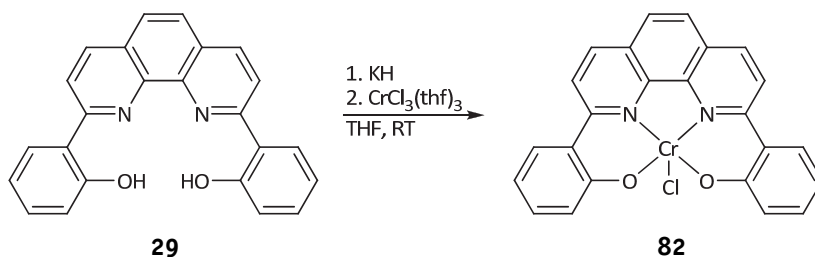
**Elementaranalyse:**  $C_{22}H_{19}ClCrN_3O_2 \cdot 2 H_2O$  (480.88 g/mol) in Gew%

berechnet: C 54.95 H 4.82 N 9.74

gefunden: C 54.84 H 4.88 N 9.65.

**XRD:**  $[Cr(babhq)Cl(dmf)] \cdot DMF$  aus einer gesättigten Dimethylformamid-Lösung, die von 100 °C langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

### Darstellung von $[Cr(bpphen)Cl]^{[neu]}$



**Darstellung analog zu 84, Ansatzgröße:** 500 mg  $H_2(bpphen)$  **29** (1.37 mmol, 1.0 eq); 110 mg Kaliumhydrid (2.74 mmol, 2.0 eq); 515 mg  $[CrCl_3(thf)_3]$  (1.37 mmol, 1.0 eq); 40 mL Tetrahydrofuran.

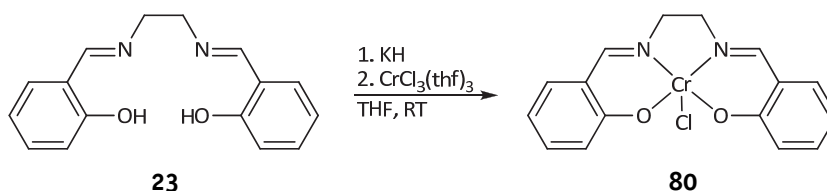
**Ausbeute:** 540 mg (1.20 mmol, 88%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{24}H_{14}CrN_2O_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 414.0455, gef.: 414.0452.

**Elementaranalyse:**  $C_{24}H_{14}ClCrN_2O_2 \cdot 3 H_2O$  (503.88 g/mol) in Gew%

berechnet: C 57.21 H 4.00 N 5.56

gefunden: C 57.47 H 3.79 N 5.11.

**Darstellung von [Cr(salen)Cl]<sup>[31]</sup>**

**Darstellung analog zu 84, Ansatzgröße:** 1.09 g H<sub>2</sub>(salen) **23** (4.05 mmol, 1.0 eq); 325 mg Kaliumhydrid (8.10 mmol, 2.0 eq); 1.52 g [CrCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] (4.05 mmol, 1.0 eq); 80 mL Tetrahydrofuran.

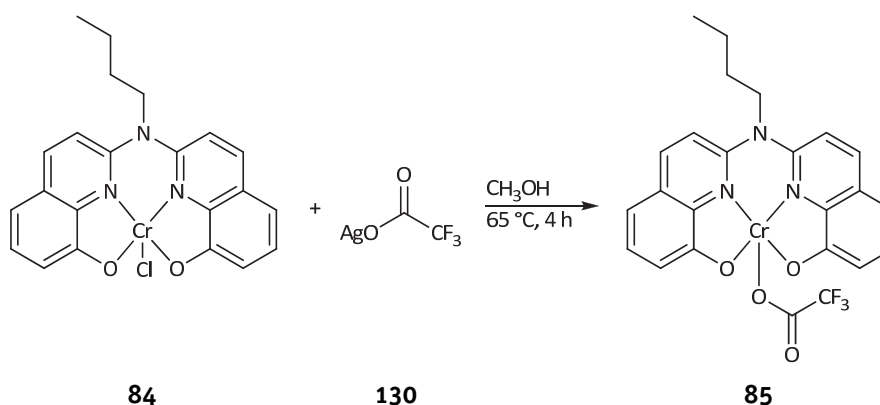
**Ausbeute:** 961 mg (2.72 mmol, 67%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 318.0454, gef.: 318.0452.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ClCrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (371.76 g/mol) in Gew%

berechnet: C 51.69 H 4.34 N 7.54

gefunden: C 51.33 H 4.85 N 7.01.

**Darstellung von [Cr(babhq)OC(O)CF<sub>3</sub>]<sup>[neu]</sup>**

545 mg [Cr(babhq)Cl] **84** (1.23 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Ethanol suspendiert und unter Lichtausschluss mit 272 mg Silbertrifluoroacetat (1.23 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss erhitzt, wobei diese braungelb wurde und ein feiner weißer Niederschlag ausfiel. Die Mischung wurde zentrifugiert und die braune überstehende Lösung abgenommen. Der Rückstand wurde in heißem Ethanol suspendiert und wieder zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde mit der ersten vereinigt, und die Extraktion wurde wiederholt bis ein annähernd farbloser Rückstand zurück blieb. Die vereinigten ethanolischen Lösungen wurden vollständig eingeeengt und der erhaltene Rückstand bei 50 °C am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 594 mg (1.14 mmol, 92%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>CN): [C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>CrF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 522.0727, gef.: 522.0740.



**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $[\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{CrF}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 545.0624, gef.: 545.0625.

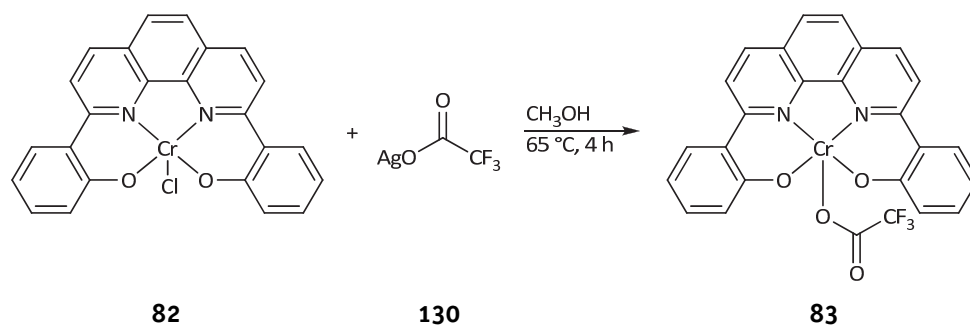
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{CrF}_3\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{EtOH}$  (568.12 g/mol) in Gew%

berechnet: C 54.93 H 4.43 N 7.39

gefunden: C 54.77 H 4.46 N 7.43.

**XRD:**  $[\text{Cr}(\text{babhq})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3(\text{dmf})]$  aus Dimethylformamid/Diethylether bei Raumtemperatur.

### Darstellung von $[\text{Cr}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ <sup>[neu]</sup>



**Darstellung analog zu 85, Ansatzgröße:** 128 mg  $[\text{Cr}(\text{bpphen})\text{Cl}]$  **82** (0.29 mmol, 1.0 eq); 63 mg Silbertrifluoracetat (0.29 mmol, 1.0 eq); 15 mL Ethanol.

**Ausbeute:** 118 mg (0.22 mmol, 79%), brauner Feststoff.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{CrF}_3\text{N}_2\text{O}_4 + \text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 550.0204, gef.: 550.0203;

$[\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 414.0454, gef.: 414.0453.

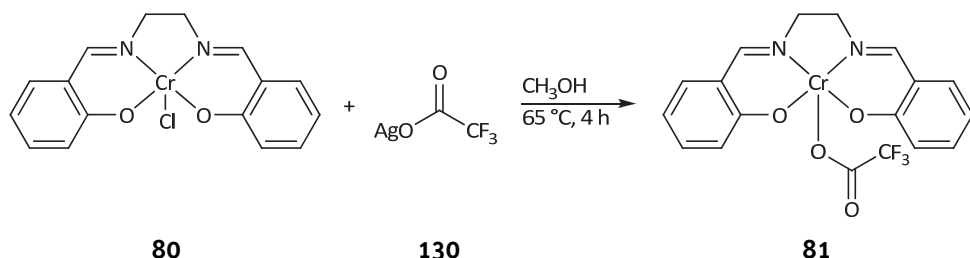
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{CrF}_3\text{N}_2\text{O}_4$  (527.39 g/mol) in Gew%

berechnet: C 59.21 H 2.98 N 5.31

gefunden: C 49.67 H 2.78 N 5.18.

**XRD:**  $[\text{Cr}(\text{bpphen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]_2$  aus Dimethylformamid/Diethylether bei Raumtemperatur.

### Darstellung von $[\text{Cr}(\text{salen})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]$ <sup>[neu]</sup>



**Darstellung analog zu 85, Ansatzgröße:** 600 mg  $[\text{Cr}(\text{salen})\text{Cl}]$  **80** (1.61 mmol, 1.0 eq); 356 mg Silbertrifluoracetat (1.61 mmol, 1.0 eq); 50 mL Ethanol.

**Ausbeute:** 623 mg (1.44 mmol, 90%), brauner Feststoff.

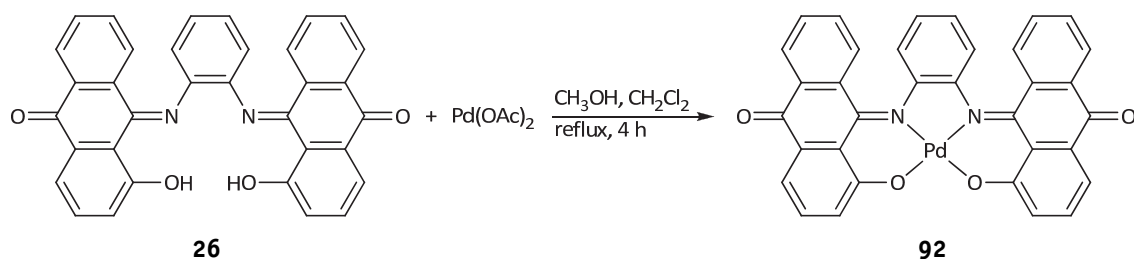
**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_2]^+$ ;  $m/z$  ber.: 318.0455, gef.: 318.0458.

**Elementaranalyse:**  $C_{18}H_{14}CrF_3N_2O_4 \cdot EtOH$  (477.07 g/mol) in Gew%

berechnet: C 50.32 H 4.22 N 5.87

gefunden: C 47.47 H 4.03 N 5.34.

## 6.10. Synthesevorschrift zur Darstellung von [Pd(anthraphen)]



521 mg  $H_2$ (Anthraphen) **26** (1.00 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL Dichlormethan suspendiert und mit 225 mg Palladiumacetat (1.00 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Methanol versetzt. Die violette Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach Grün beobachtet werden konnte. Anschließend wurde für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, wieder abgekühlt, etwas eingengt und mit 20 mL Diethylether versetzt. Das ausgefallene Feststoffgemisch wurde abgetrennt und mit 20 mL Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Diethylether:Dichlormethan 10:1, danach Ethylacetat sowie Tetrahydrofuran) aufgereinigt.

**Ausbeute:** 145 mg (0.23 mmol, 23%), dunkelgrüner Feststoff, literaturunbekannt.

**HR-ESI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{34}H_{18}N_2O_4Pd+Na]^+$ ;  $m/z$  ber.: 647.0206, gef.: 647.0176.

**HR-APCI/MS** ( $CH_3OH$ ):  $[C_{34}H_{18}N_2O_4Pd+H]^+$ ;  $m/z$  ber.: 627.0384, gef.: 627.0370.

**$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.54–7.59 (m, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.64 (dt,  $J = 8.7, 8.6, 1.3$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 6.69 (dd,  $J = 6.4, 3.4$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 6.84 (dd,  $J = 6.3, 3.4$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.72 (dt,  $J = 7.8, 7.7, 1.0$  Hz, 4H,  $H_{Ar}$ ), 7.84 (dd,  $J = 6.9, 1.4$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 7.96 (dd,  $J = 8.3, 0.5$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ), 8.31 (dd,  $J = 7.7, 1.1$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** Verbindung schwerlöslich in gängigen NMR-Lösungsmitteln.

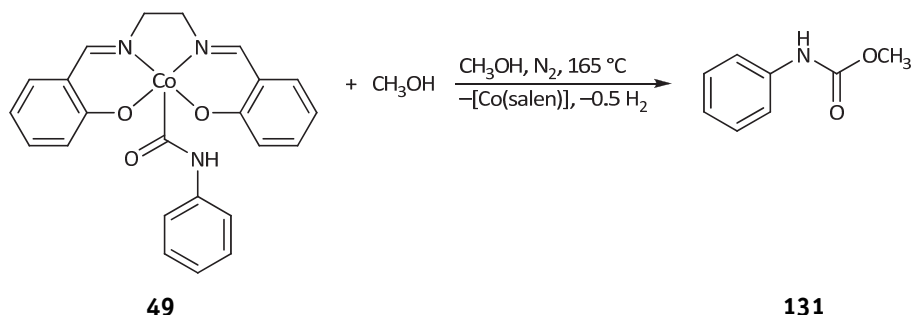
**Elementaranalyse:**  $C_{34}H_{18}N_2O_4Pd \cdot 2 H_2O$  (660.97 g/mol) in Gew%

berechnet: C 61.78 H 3.35 N 4.24

gefunden: C 61.84 H 3.88 N 3.69.

**XRD:**  $[Pd(\text{anthraphen})] \cdot THF$  aus Tetrahydrofuran/Pentan bei Raumtemperatur.

### 6.11. Durchgeführte Umsetzungen zur oxidativen Carbonylierung [Co(salen)C(O)NHPh] mit Methanol

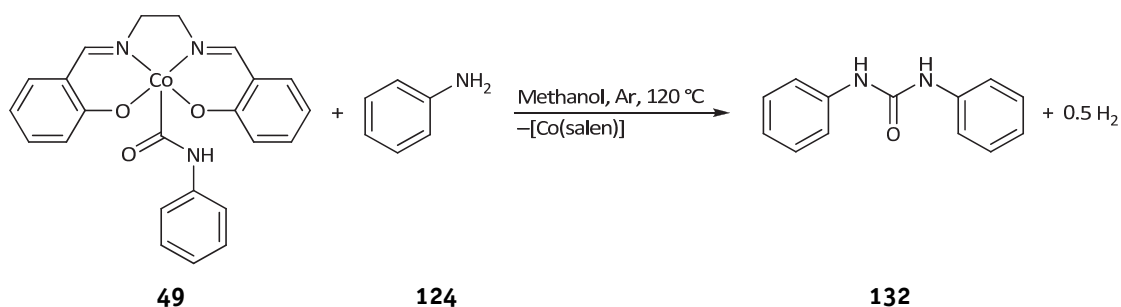


In drei Vials wurden 25.0 mg, 27.6 mg sowie 22.8 mg Carbamoylkomplex **49** (56.1  $\mu\text{mol}$ , 62.0  $\mu\text{mol}$  und 51.2  $\mu\text{mol}$ ) mit jeweils 1.0 mL Stammlösung versetzt und in einen Stahlautoklaven überführt. Es wurden 45 bar Stickstoff aufgepresst und der verschlossene Autoklav in einen auf 195 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt. Die Mischungen wurden eine Stunde bei 165 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt.

**Stammlösung:** Für die Reaktionsansätze wie auch die Kalibrationsstandards wurde eine Stammlösung mit internem Standard angesetzt: 60.0 mL Methanol, 106.7 mg (0.83 mmol) Naphthalin.

**GC/FID:** Ausbeuten an Methyl-*N*-phenylcarbamate **131**: Vial 1: 77% (43.5 $\pm$ 0.7  $\mu\text{mol}$ ); Vial 2: 77% (47.4 $\pm$ 0.7  $\mu\text{mol}$ ); Vial 3: 76% (38.8 $\pm$ 0.6  $\mu\text{mol}$ ).

### [Co(salen)C(O)NHPh] mit Anilin in Methanol



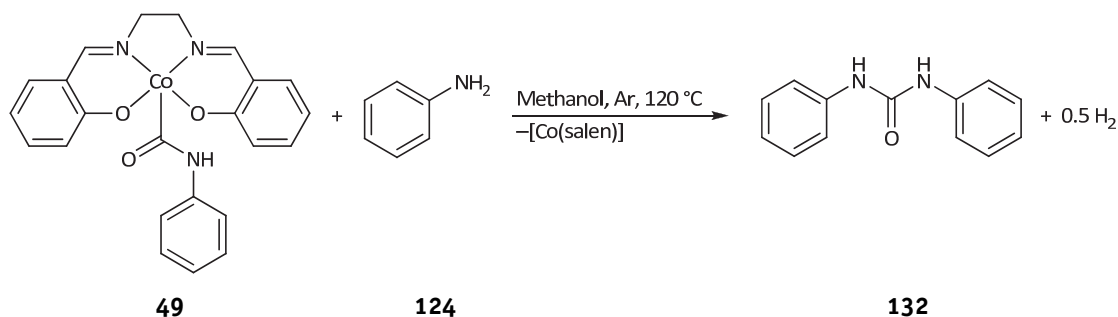
In einem Glasliner wurden 223 mg Carbamoylkomplex **49** (0.50 mmol, 1.0 eq) eingewogen und in einen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde je dreimal evakuiert und mit Argon befüllt. Im Schutzgasgegenstrom wurden anschließend 220  $\mu\text{L}$  Anilin **124** (2.50 mmol, 5.0 eq) sowie 9.0 mL Methanol zugegen. Der Autoklav wurde in einen auf 140 °C vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 45 min bei 120 °C gerührt und die Reaktion im Anschluss unter Eiskühlung gestoppt. Mit

Hilfe einer gasdichten Spritze wurde dem Autoklaven über eine Zuleitung eine 250  $\mu\text{L}$  Probe aus der Gasphase entnommen.

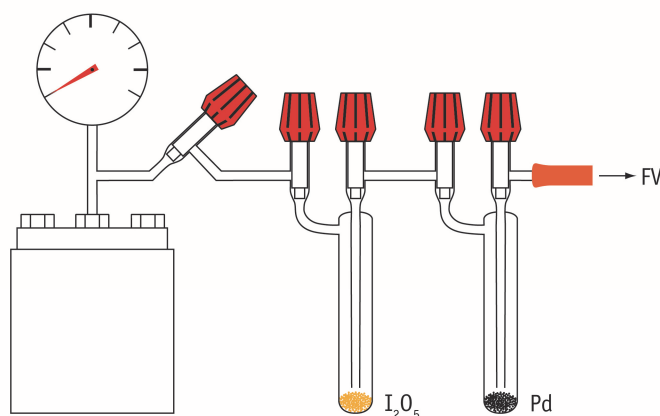
**GC/RGD:** Konzentration an Wasserstoff:  $\sim 200$  ppm ( $1.3 \mu\text{mol}$ ).

**HPLC/UV-VIS:** Ausbeute an Diphenylharnstoff **132**: 67% ( $0.33 \pm 0.10$  mmol).

### [Co(salen)C(O)NHPPh] mit Anilin in Methanol



In einem Glasliner wurden 1.00 g Carbamoylkomplex **49** (2.25 mmol, 1.0 eq) eingewogen und in einen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde je dreimal evakuiert und mit Argon befüllt. Im Schutzgasgegenstrom wurden anschließend 1.00 mL Anilin **124** (11.0 mmol, 5.0 eq) sowie 9.0 mL Methanol zugegen. Der Autoklav wurde in einen auf  $140^\circ\text{C}$  vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 45 min bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Nachdem die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt wurde, wurde der Autoklav mit zwei Kühlfallen verbunden (siehe Abbildung 6.4). Die Kühlfallen wurden im Vakuum ausgeheizt, und die erste im Schutzgas-Gegenstrom mit Diiodpentoxid ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ) sowie die zweite mit 3–5 mg Palladiumpulver beladen.



**Abbildung 6.4:** Skizze Versuchsaufbau chemischer Wasserstoffnachweis.

Das Palladium wurde in der Kühlfalle aktiviert, indem es zunächst für 15 min und ein zweites Mal für 5 min im Vakuum auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Anschließend wurden beide Kühlfallen bei Raumtemperatur evakuiert und alle Hähne geschlossen. Die Verbindung

zwischen Autoklav und erster Falle wurde geöffnet, sodass sich diese bis zum Druckausgleich füllte. Danach wurde wieder verschlossen, die Verbindung zum Autoklaven getrennt und die Kühlfallenkombination geschüttelt, sodass eine vollständige Reaktion der überführten Gasprobe ermöglicht wurde. In der ersten Kühlfalle wurden große Mengen Iod in Form violetter Dämpfe sowie violetter Kristalle wahrgenommen. Das entstandene elementare Iod wurde mit Hilfe von flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die Kühlung wurde entfernt und nach fünfminütiger Wartezeit wurde die Verbindung zur anderen, evakuierten Kühlfalle durch Öffnen der Hähne hergestellt. Nach Druckausgleich wurde wieder verschlossen und das Palladium erneut für 10 min auf 200 °C erhitzt, um in der Gasmischung enthaltenen Wasserstoff zu aktivieren. Anschließend wurde 1 mL saure Natriummolybdatlösung zugegeben. Innerhalb kurzer Zeit wurde diese farblose Flüssigkeit blau.

Die Reaktionsmischung im Autoklaven wurde filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Hierbei konnten an der Glaswand der Fritte weiße Kristalle und als Filterkuchen ein dunkler Feststoff erhalten werden. Der weiße Feststoff wurde NMR-Spektroskopisch untersucht.

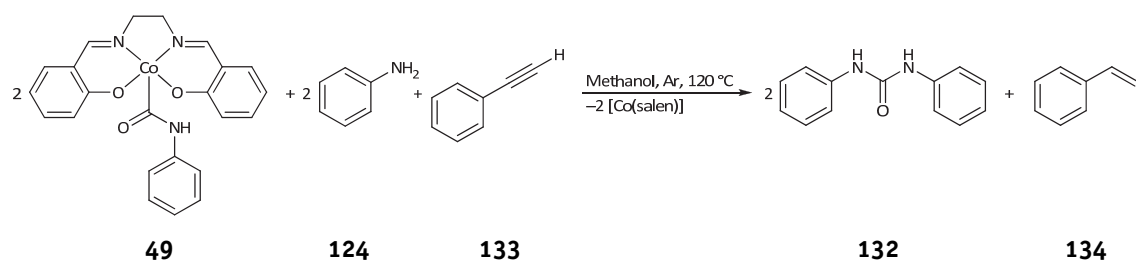
**Nachweisreagenzien:** Saure Natriummolybdatlösung: 100 mg Molybdäntrioxid (0.70 mmol) wurden in 0.5 mL 20 %iger Natronlauge gelöst und anschließend mit 0.7 mL 20 %iger Salzsäure sowie 19 mL entgastem Wasser versetzt. Diiodpentoxid wurde nach einer Vorschrift von SCHÜTZE<sup>[258]</sup> aktiviert: 2.00 g Diiodpentoxid (6.00 mmol, 1.0 eq) wurden mit 500 mg Kieselgel 60 vermengt und mit 0.56 mL konz. Schwefelsäure (10.5 mmol, 1.8 eq) versetzt. Die Mischung wurde im Feinvakuum auf 220 °C erhitzt und währenddessen zweimal mit Stickstoff gespült. Es wurde gelbes Pulver erhalten.

**Blindproben:** Mittels Gasproben von Argon, Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie Mischungen daraus wurden Blindproben durchgeführt, um falsch positive und falsch negative Nachweise auszuschließen.

**Chemischer Wasserstoffnachweis:** Positiv, aufgrund angezeigter Blaufärbung.

**Chemischer Kohlenmonoxidnachweis:** Positiv, aufgrund der Bildung von Iod.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.93–7.00 (m, 2H, *p*-H), 7.23–7.32 (m, 2H, *m*-H), 7.45 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, *o*-H), 8.66 (s, 2H, NH).

**[Co(salen)C(O)NHPh] mit Anilin in Gegenwart von Phenylacetylen**

In einem Glasliner wurden 503 mg Carbamoylkomplex **49** (1.13 mmol, 1.0 eq) eingewogen und in einen 80 °C warmen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde je dreimal evakuiert und mit Argon befüllt. Im Schutzgasgegenstrom wurden anschließend 9.0 mL Methanol, 515 µL Anilin **124** (5.65 mmol, 5.0 eq) sowie 1.24 mL Phenylacetylen **133** (11.3 mmol, 10.0 eq) zugegen. Der Autoklav wurde in einen auf 160 °C vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 1 h bei 120 °C gerührt und die Reaktion im Anschluss unter Eiskühlung gestoppt. Die Mischung wurde mit Diethylether versetzt und der ausgefallene violette Feststoff abgetrennt.

**Violetter Feststoff:** [Co<sup>II</sup>(salen)]

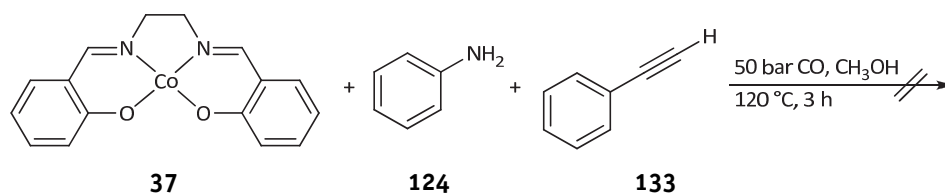
**Ausbeute:** 326 mg (1.00 mmol, 88%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ (ppm) = −16.56 (s), 8.29 (s), 11.44 (s), 16.46 (s), 19.13 s), 71.05 (s).

**Filtrat:**

**GC/FID:** Verhältnis Phenylacetylen:Styrol 95:5% (via angesetztem Standard verifiziert).

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**132**+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 213.1022, gef.: 213.1025; [**132**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 235.0847, gef.: 235.0844.

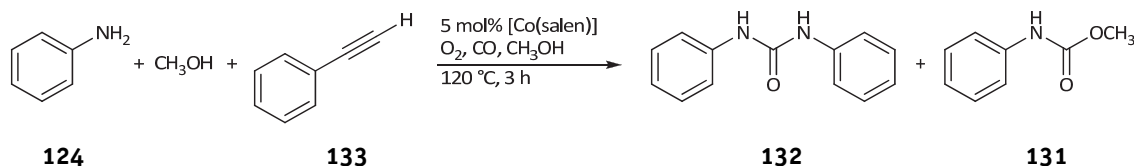
**[Co(salen)] mit Anilin in Gegenwart von Phenylacetylen – Kontroll-experiment**

In einem Glasliner wurden 200 mg Carbamoylkomplex **37** (0.62 mmol, 1.0 eq) eingewogen und in einen 60 °C warmen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde je dreimal evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Anschließend wurden im Schutzgasgegenstrom 10 mL Methanol, 560 µL Anilin **124** (6.15 mmol, 10.0 eq) sowie 675 µL Phenylacetylen **133** (6.15 mmol, 10.0 eq) zugegeben. Es wurden 50 bar Kohlenmonoxid aufgepresst und der Autoklav in einen auf 190 °C vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde

die Reaktionsmischung 3 h bei 160 °C gerührt und die Reaktion im Anschluss unter Eiskühlung gestoppt. Nach Ablassen des Überdrucks wurde die Mischung gaschromatographisch untersucht.

**GC/FID:** keine Reaktion nachzuweisen; kein Styrol detektierbar.

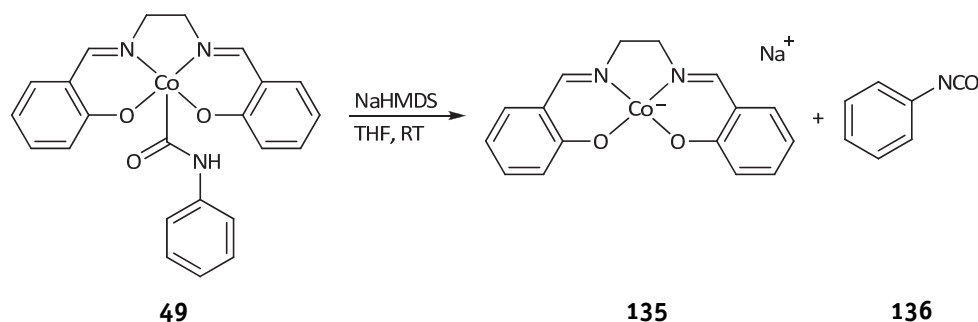
### Oxidative Carbonylierung von Anilin in Gegenwart von Phenylacetylen



In einem Glasliner wurden 32.5 mg [Co(salen)] **37** (0.10 mmol, 5 mol%) und 186.0 mg Anilin **124** (2.00 mmol, 1.0 eq) eingewogen und mit 9.0 g Methanol versetzt. Nach Zugabe von 1.02 g Phenylacetylen **133** (10.0 mmol, 5.0 eq) wurde der Glaseinsatz in den Autoklaven überführt und nacheinander 5 bar Sauerstoff sowie 35 bar Kohlenmonoxid aufgedrückt. Der Autoklav wurde in einen auf 140 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt und bei der Reaktionstemperatur von 120 °C gerührt. Nach drei Stunden wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt, der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung gaschromatographisch untersucht.

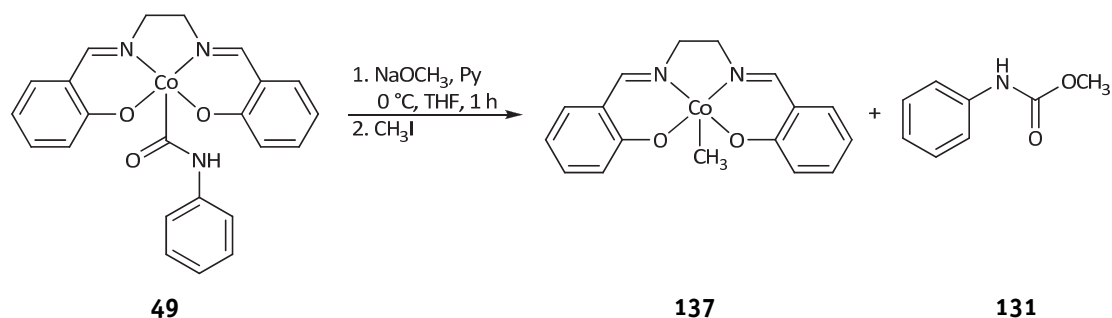
**GC/FID:** Anilinumsatz quantitativ; Methyl-*N*-phenylcarbamate **131** detektierbar; Styrolsignal vernachlässigbar klein (Phenylacetylen:Styrol ~99.6:0.4%).

### [Co(salen)C(O)NHPh] mit NaHMDS



267 mg Carbamoylkomplex **49** (0.60 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Tetrahydrofuran suspendiert und mit 110 mg Natriumhexamethyldisilazid (0.60 mmol, 1.0 eq) in 2 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die rote Suspension wurde sofort dunkelgrün. Eine Probe dieser Mischung wurde gaschromatographisch untersucht. Beim Versetzen der dunkelgrünen Lösung mit Methyljodid wurde diese sofort orange.

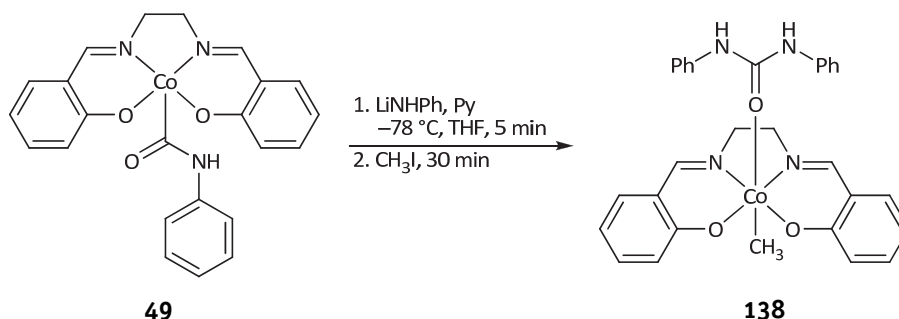
**GC/FID:** Es konnte Phenylisocyanat **136** detektiert werden.

**[Co(salen)C(O)NHPh] mit Natriummethanolat**

445 mg Carbamoylkomplex **49** (1.00 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Tetrahydrofuran suspendiert, mit 81  $\mu$ L Pyridin (1.00 mmol, 1.0 eq) versetzt, auf 0 °C gekühlt und anschließend mit 54 mg Natriummethanolat (1.00 mmol, 1.0 eq) in 2 mL Tetrahydrofuran versetzt. Die rote Suspension wurde zunächst braun und kurz darauf tiefgrün. Diese Mischung wurde langsam erwärmt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde mit 63  $\mu$ L Methyljodid (1.00 mmol, 1.0 eq) versetzt, wobei die Reaktionslösung sofort orange wurde.

**GC/FID:** Methyl-*N*-phenylcarbamate **131** konnte als Hauptprodukt nachgewiesen werden.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): [**137**+Na]<sup>+</sup>;  $m/z$  ber.: 363.0520, gef.: 363.0514.

**[Co(salen)C(O)NHPh] mit Lithiumanilid**

223 mg Carbamoylkomplex **49** (0.50 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Tetrahydrofuran suspendiert, mit 40  $\mu$ L Pyridin (0.50 mmol, 1.0 eq) versetzt und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurden 50 mg Lithiumanilid (0.50 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft, wobei die rote Suspension sofort dunkelgrün wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde mit 32  $\mu$ L Methyljodid (0.50 mmol, 1.0 eq) gequenchet. Hierbei trat eine sofortige Farbumschlag nach Orange ein. Nach 30 min Rühren bei –78 °C wurde auf Raumtemperatur und vollständig eingeeengt.

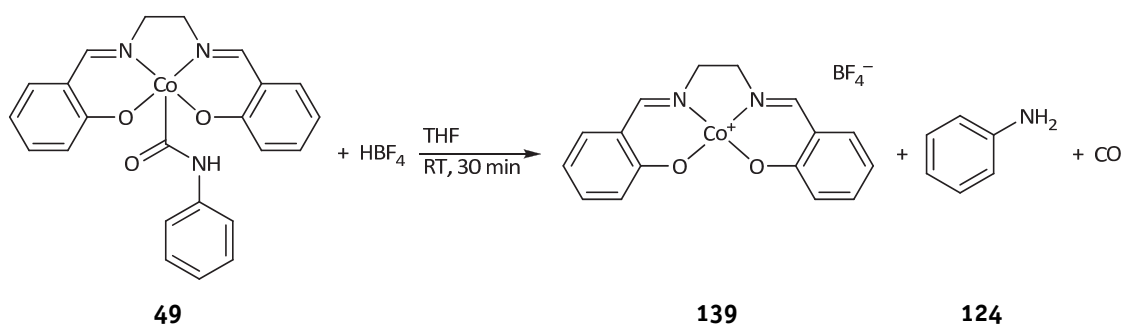
**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): [**138**+Li]<sup>+</sup>;  $m/z$  ber.: 559.1727, gef.: 559.1726; [Co(salen)CH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>;  $m/z$  ber.: 341.0695, gef.: 341.0701.



**HR-ESI/MSMS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\text{MS}^2$   $m/z$  559.0  $[\mathbf{138}+\text{Li}]^+ \rightarrow [\mathbf{138}+\text{Li}-\text{CH}_3]^+$   $m/z$  ber.: 544.1497, gef.: 544.1497;  $[\mathbf{138}+\text{Li}-\text{DPU}]^+$   $m/z$  ber.: 347.0782, gef.: 347.0782;  $[\mathbf{138}+\text{Li}-\text{DPU}-\text{CH}_3]^+$   $m/z$  ber.: 332.0547, gef.: 332.0545.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.40–3.59 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.38 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.76 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.83–7.18 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.26 (dd,  $J = 7.3, 6.6$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.35–7.55 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.96 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ ), 8.62 (s, 2H, NH).

### [Co(salen)C(O)NHPh] mit $\text{HBF}_4$



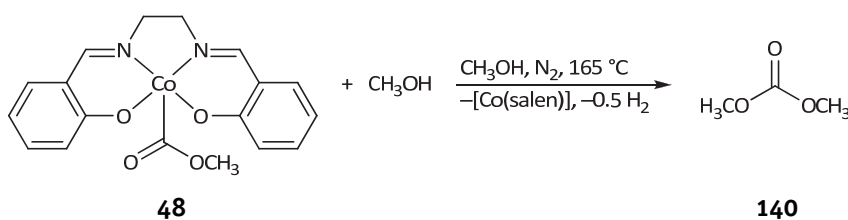
100 mg Carbamoylkomplex **49** (0.2 mmol, 1.0 eq) wurden bei Raumtemperatur in 5 mL Tetrahydrofuran suspendiert und mit 50  $\mu\text{L}$  Tetrafluoroborsäure (50–54% in Diethylether, ~0.2 mmol, 1.0 eq) versetzt. Dabei konnte eine sofortige Gasentwicklung sowie ein Farbumschlag von Rot-Orange nach Braun beobachtet werden. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde der sich niederschlagende Feststoff abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** Gemisch aus kationischem Komplex **139** und vermutlich Aniliniumtetrafluoroborat.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.16 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.67 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{H}_4$ ), 7.37–7.42 (m, 2H,  $\text{H}_3$ ), 7.45–7.51 (m, 4H,  $\text{H}_2/\text{H}_5$ ), 8.29 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 57.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 114.7 ( $\text{C}_4$ ), 118.2 ( $\text{C}_6$ ), 122.2 ( $\text{C}_2$ ), 134.0 ( $\text{C}_5$ ), 134.2 ( $\text{C}_3$ ), 164.7 ( $\text{C}_1$ ), 167.4 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

### [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>] mit Methanol

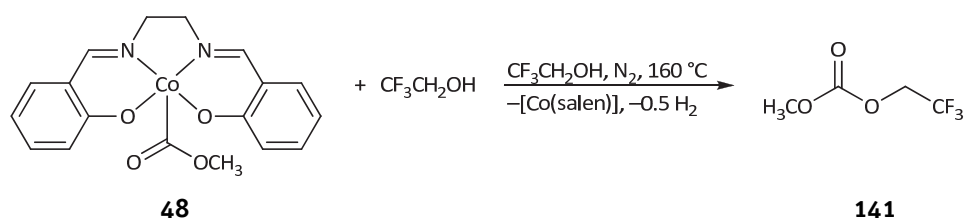


In drei Vials wurden 23.7 mg, 23.5 mg sowie 23.4 mg Methoxycarbonylkomplex **48** (61.7  $\mu\text{mol}$ , 61.2  $\mu\text{mol}$  und 60.9  $\mu\text{mol}$ ) mit jeweils 1.0 mL Stammlösung versetzt und in einen Stahlautoklaven überführt. Es wurden 45 bar Stickstoff aufgepresst und der Autoklav wurde in einen auf 190 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt. Die Mischungen wurden eine Stunde bei 165 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt.

**Stammlösung:** Für die Reaktionsansätze wie auch die Kalibrationsstandards wurde eine Stammlösung mit internem Standard angesetzt: 100.0 mL Methanol, 65  $\mu\text{L}$  (0.61 mmol) Toluol.

**GC/FID:** Ausbeuten an Dimethylcarbonat **140**: Vial 1: 84% (52.0 $\pm$ 1.2  $\mu\text{mol}$ ); Vial 2: 83% (50.9 $\pm$ 1.2  $\mu\text{mol}$ ); Vial 3: 84% (51.3 $\pm$ 1.2  $\mu\text{mol}$ ).

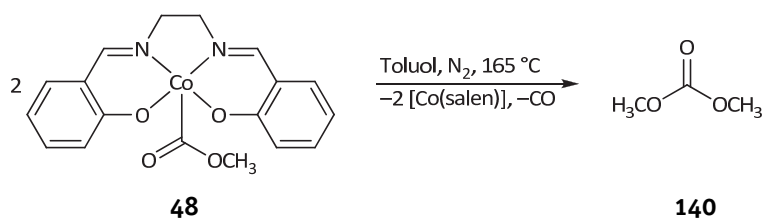
### [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>] mit 2,2,2-Trifluorethanol



In einem Glasliner wurden 100 mg Methoxycarbonylkomplex **48** (0.26 mmol) eingewogen und in einen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde je dreimal evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Anschließend wurden im Schutzgasgegenstrom 5 mL 2,2,2-Trifluoroethanol zugegeben. Der Autoklav wurde verschlossen und in einen auf 190 °C vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 4 h bei 160 °C gerührt und im Anschluss wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt.

**GC/MS:** Das unsymmetrische Carbonat **141** konnte nachgewiesen werden.<sup>39</sup>

### [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>] in Toluol



In zwei Vials wurden 28.5 mg und 26.4 mg Methoxycarbonylkomplex als 4-*t*-Butyl-pyridin-addukt **48** (54.9  $\mu\text{mol}$  und 50.8  $\mu\text{mol}$ ) mit jeweils 1.0 mL Stammlösung versetzt und in

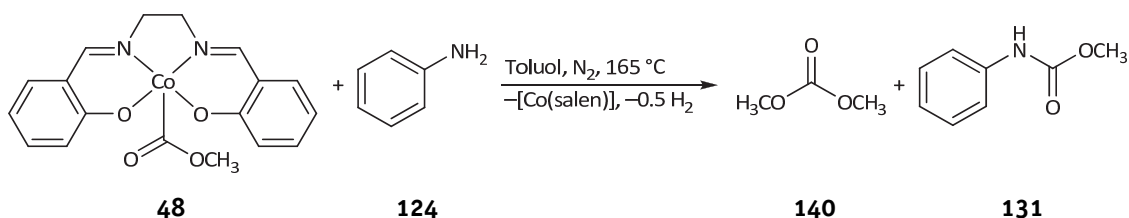
<sup>39</sup> Die Referenzverbindung wurde aus Trifluorethanol (als Lösungsmittel und Reagenz), 1.0 eq Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von 1.0 eq Triethylamin synthetisiert.

einen Stahlautoklaven überführt. Es wurden 45 bar Stickstoff aufgepresst und der verschlossene Autoklav in einen auf 190 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt. Die Mischungen wurden eine Stunde bei 165 °C gerührt. Anschließend wurde unter Eiskühlung gestoppt und nach Ablassen des Überdrucks wurden die Mischungen gaschromatographisch untersucht.

**Stammlösung:** Für die Reaktionsansätze wie auch die Kalibrationsstandards wurde eine Stammlösung mit internem Standard angesetzt: 100.0 mL Toluol, 128.5 mg (1.00 mmol) Naphthalin.

**GC/FID:** Ausbeuten an Dimethylcarbonat **140**: Vial 1: 76% (20.8 µmol); Vial 2: 72% (18.3 µmol).

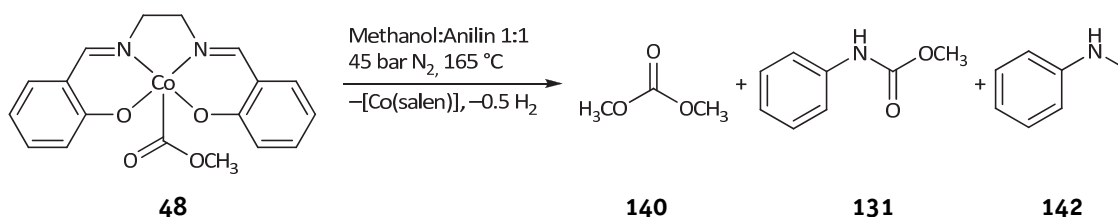
### [Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>] mit Anilin in Toluol



In drei Vials wurden 30.5 mg, 30.8 mg sowie 35.1 mg Methoxycarbonylkomplex als 4-*t*-Butyl-pyridinaddukt **48** (58.7 µmol, 59.3 µmol sowie 67.6 µmol) mit 31.9 mg, 26.6 mg sowie 31.9 mg Anilin **124** (34.3 µmol, 28.6 µmol sowie 34.3 µmol) eingewogen. Die Ansätze wurden mit jeweils 1.0 mL Stammlösung versetzt und in einen Stahlautoklaven überführt. Es wurden 45 bar Stickstoff aufgepresst. Der Autoklav wurde in einen auf 190 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt. Die Mischungen wurden eine Stunde bei 165 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt und nach Ablassen des Überdrucks die Mischungen gaschromatographisch untersucht.

**Stammlösung:** Für die Reaktionsansätze wie auch die Kalibrationsstandards wurde eine Stammlösung mit internem Standard angesetzt: 100.0 mL Toluol, 128.5 mg (1.00 mmol) Naphthalin.

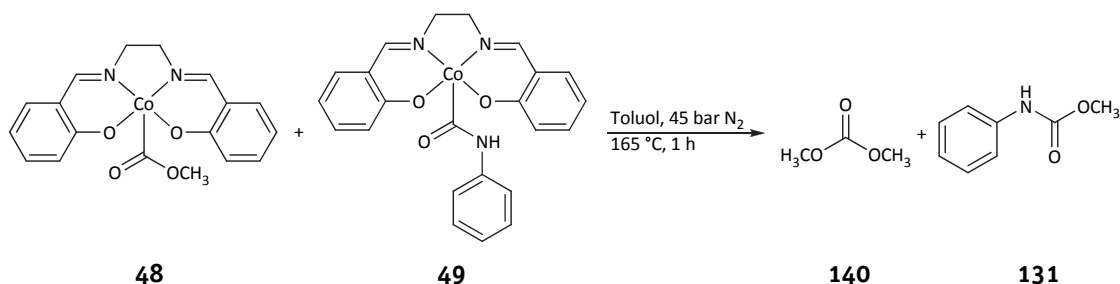
**GC/FID:** Ausbeuten an Dimethylcarbonat **140**: Vial 1: 61% (17.8 µmol); Vial 2: 58% (17.2 µmol); Vial 3: 58% (19.7 µmol). Ausbeuten an Methyl-*N*-phenylcarbamate **131**: Vial 1: 4% (2.6 µmol); Vial 2: 5% (3.0 µmol); Vial 3: 4% (2.6 µmol).

**[Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>] mit Anilin und Methanol**

In zwei Vials wurden 24.7 mg und 22.6 mg Methoxycarbonylkomplex **48** (64.3  $\mu\text{mol}$ , bzw. 58.8  $\mu\text{mol}$ ) mit jeweils 1.0 mL Stammlösung versetzt und in einen Stahlautoklaven überführt. Es wurden 45 bar Stickstoff aufgepresst und der verschlossene Autoklav in einen auf 195 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt. Die Mischungen wurden eine Stunde bei 165 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt und nach Ablassen des Überdrucks wurden die Mischungen gaschromatographisch untersucht.

**Stammlösung:** Für die Reaktionsansätze wie auch die Kalibrationsstandards wurde eine Stammlösung mit internem Standard angesetzt: 14.677 g (0.458 mol) Methanol, 42.570 g (0.457 mol) Anilin, 99.0 mg (0.77 mmol) Naphthalin.

**GC/FID:** Ausbeuten an Dimethylcarbonat **140**: Vial 1 41% (26.1 $\pm$ 3.5  $\mu\text{mol}$ ); Vial 2 43% (25.1 $\pm$ 3.6  $\mu\text{mol}$ ). Methyl-*N*-phenylcarbamat **131**: Vial 1 6% (3.5 $\pm$ 1.7  $\mu\text{mol}$ ); Vial 2 6% (3.3 $\pm$ 1.8  $\mu\text{mol}$ ). *N*-Methylanilin **142**: Vial 1 ~22% (13.7  $\mu\text{mol}$ ); Vial 2 ~21% (12.3  $\mu\text{mol}$ ).

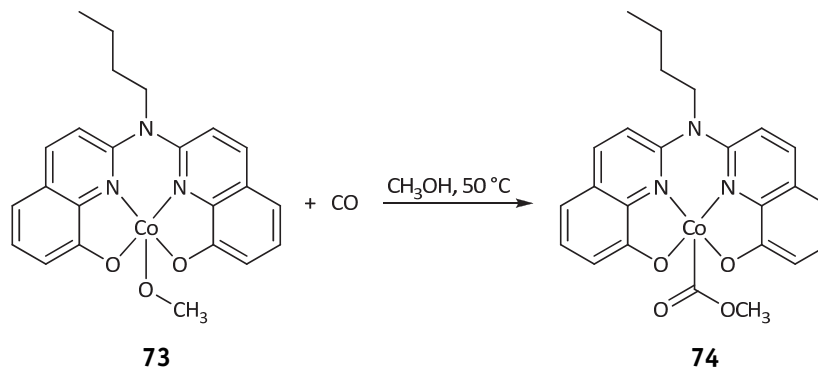
**[Co(salen)C(O)OCH<sub>3</sub>] mit [Co(salen)C(O)NHPh]**

In ein Vial wurden 14.0 mg Methoxycarbonylkomplex **48** (36.4  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) und 16.2 mg Carbamoylkomplex **49** (36.4  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) eingewogen, mit 1.0 mL Toluol versetzt und in einen Stahlautoklaven überführt. Es wurden 45 bar Stickstoff aufgepresst und der verschlossene Autoklav in einen auf 195 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt. Die Mischung wurde eine Stunde bei 165 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt und nach Ablassen des Überdrucks die Mischung gaschromatographisch untersucht.

**GC/MS:** Es konnten Dimethylcarbonat **140**, Methyl-*N*-phenylcarbamat **131**, Benzaldehyd sowie Anilin **124** nachgewiesen werden.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\mathbf{124}+\text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 94.0651, gef.: 94.0652;  $[\mathbf{132}+\text{H}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 213.1022, gef.: 213.1025.

### CO-Insertion in $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$



**NMR-Ansatz:** Durch eine methanolische Lösung aus *in situ* dargestelltem  $[\text{Co}(\text{babhq})\text{OCH}_3]$  **73** wurde bei 50 °C für 1 h Kohlenmonoxid geleitet. Die grünliche Lösung färbte sich langsam rot, wobei zunehmend ein rot-oranger Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet.

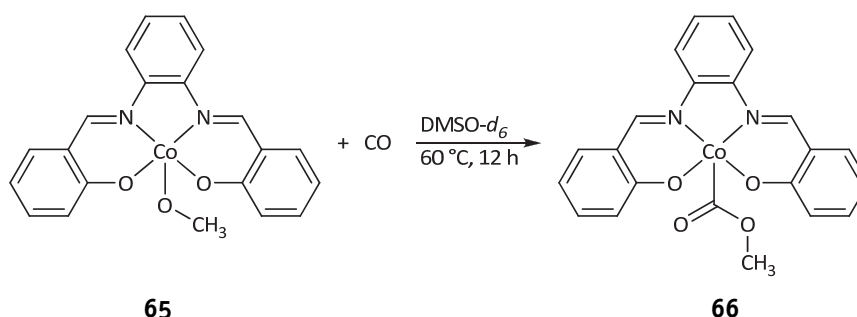
**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CoN}_3\text{O}_4+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 498.0835, gef.: 498.0837;

$[\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_8+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 973.1777, gef.: 973.1780.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.92 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32–1.44 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.69–1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 3.24 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.40–4.51 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.94 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, H5), 6.97 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H, H7), 7.29 (t,  $J = 7.8, 7.8$  Hz, 2H, H6), 7.60 (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H, H3), 8.35 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H, H4).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 49.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 53.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 108.8 (C5), 113.3 (C3), 113.6 (C7), 124.7 (C4a), 127.4 (C6), 138.4 (C4), 144.9 (C8a), 147.3 (C2), 167.8 (C8), 172.5–173.5 ( $\text{C}=\text{O}$ , via HMBC<sup>40</sup>).

### CO-Insertion in $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3]$

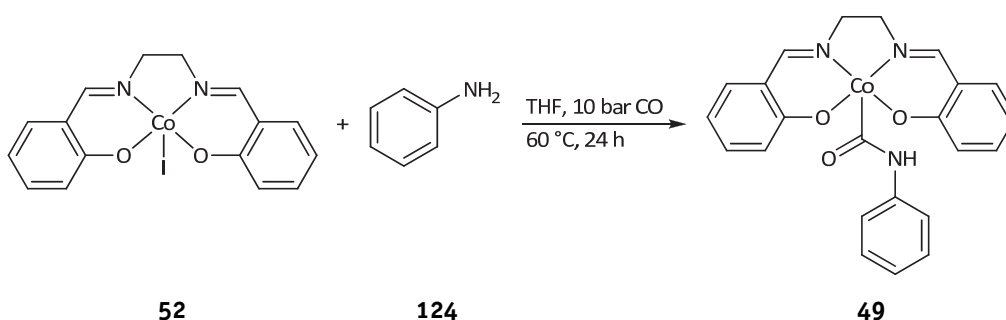


<sup>40</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte das entsprechende Signal nicht gefunden werden, jedoch kann über die Auswertung des HMBC-Spektrums ein Signal-Bereich angegeben werden.

In ein Vial wurden 7.8 mg  $[\text{Co}(\text{salophen})\text{OCH}_3]$  **65** (19  $\mu\text{mol}$ ) eingewogen und unter Sauerstoffausschluss mit 1.0 mL Dimethylsulfoxid- $d_6$  versetzt. Das Vial wurde in einen Stahlautoklaven überführt. Auf diesen wurden 50 bar Kohlenmonoxid aufgepresst. Der Autoklav wurde in einen vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Es wurde für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen und die rote Mischung direkt NMR-spektroskopisch analysiert.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.33 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.56 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, H4), 6.98 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, H2), 7.20–7.29 (m, 2H, H3), 7.32 (dd,  $J = 6.1, 3.1$  Hz, 2H, H8), 7.54 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H, H5), 8.21 (dd,  $J = 6.0, 3.4$  Hz, 2H, H9), 8.83 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ ).

### **[Co(salen)I] mit Anilin in Gegenwart von CO**

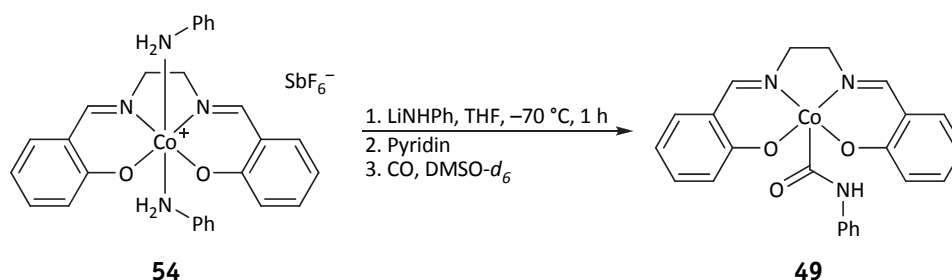


In einem Glasliner wurden 203 mg Iodokomplex **52** (0.45 mmol, 1.0 eq) eingewogen und in einen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde je dreimal evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Anschließend wurden im Schutzgasgegenstrom 10 mL Tetrahydrofuran und 41  $\mu\text{L}$  Anilin **124** (0.45 mmol, 1.0 eq) zugegeben und 10 bar Kohlenmonoxid aufgepresst. Der Autoklav wurde in einen auf 80 °C vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung mit 20 mL Diethylether versetzt. Aus der zunächst grünlichen Lösung fiel ein brauner Feststoff aus, der abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** Produktgemisch aus Edukt- und Produktkomplex; Umsatz ~65%, via  $^1\text{H-NMR}$ -bestimmt.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\mathbf{49}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 468.0729, gef.: 468.0728.

### [Co(salen)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>] mit LiNHPh und CO



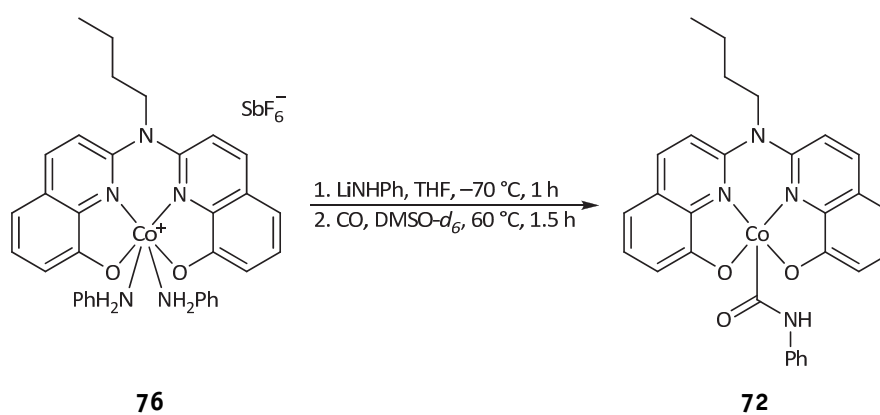
Es wurden 300 mg Bisanilinokomplex **54** (0.40 mmol, 1.0 eq) in 15 mL Tetrahydrofuran suspendiert und auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine gekühlte Lösung aus 39.8 mg Lithumanilid (0.40 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Hierbei erfolgte ein Farbumschlag von rot nach grün. Nach einer Stunde Rühren wurden 100  $\mu\text{L}$  Pyridin (1.20 mmol, 3.0 eq) zugegeben und in der Kälte vorsichtig eingeeengt. Etwa 10 mg des roten Rückstandes wurden in einem NMR-Rohr in 0.7 mL Dimethylsulf-oxid- $d_6$  gelöst. Anschließend wurde Kohlenmonoxid durch die Lösung geleitet.

**Ausbeute:** 1:1:1-Gemisch aus Verbindung **49**, Pyridin und Anilin (basierend auf  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie).

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): [**49**+Na]<sup>+</sup>;  $m/z$  ber.: 468.0729, gef.: 468.0727.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindung **49** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

### [Co(babhq)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>] mit LiNHPh und CO



Es wurden 142 mg Bisanilinokomplex **76** (0.23 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Tetrahydrofuran suspendiert und auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine gekühlte Lösung aus 25 mg Lithumanilid (0.25 mmol, 1.1 eq) in 3 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung dunkelrot. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Etwa 10 mg des dunkelbraunen Rückstandes

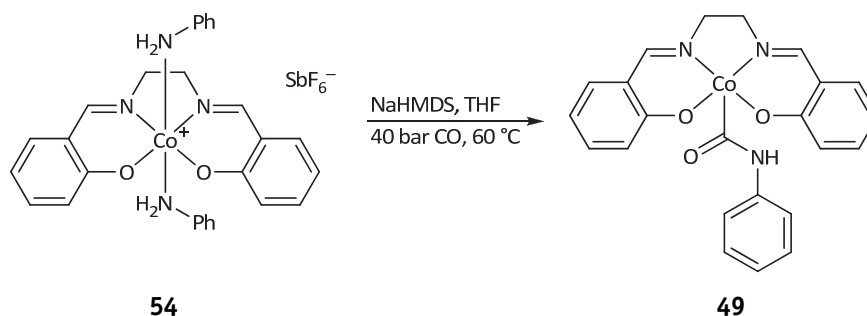
wurden in einem NMR-Rohr in 0.7 mL Dimethylsulfoxid- $d_6$  gelöst. Anschließend wurde Kohlenmonoxid für 1.5 h bei 60 °C durch die Lösung geleitet.

**Ausbeute:** Produktgemisch, Verbindung **72** enthalten.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): [**72**+Na] $^+$ ;  $m/z$  ber.: 559.1151, gef.: 559.1140.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindung **72** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

### [Co(salen)(PhNH $_2$ ) $_2$ ]SbF $_6$ mit NaHMDS und CO



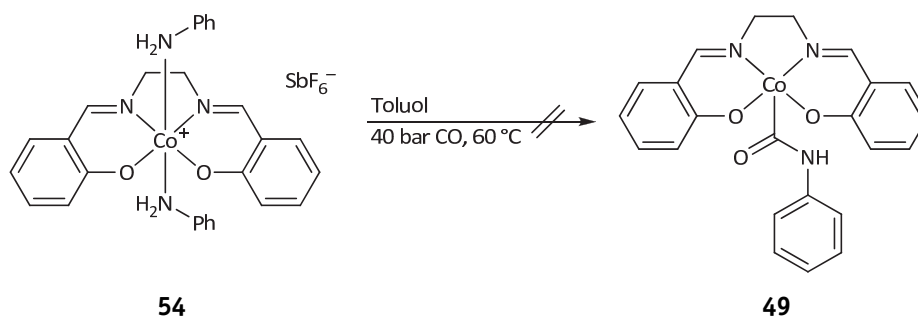
In einem Glasliner wurden unter Schutzgas 116 mg Bisanilinokomplex **54** (0.16 mmol, 1.0 eq) und 29 mg Natriumhexamethyldisilazid (0.16 mmol, 1.0 eq) eingewogen und in einen Stahlautoklaven überführt. Im Schutzgasgegenstrom wurden 10 mL Tetrahydrofuran zugegeben und im Anschluss 40 bar Kohlenmonoxid aufgepresst. Der Autoklav wurde in einen auf 80 °C vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung mit 20 mL Diethylether versetzt. Es fiel ein brauner Feststoff aus, der abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet wurde.

**Ausbeute:** Produktgemisch, Verbindung **49** enthalten.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): [**49**+Na] $^+$ ;  $m/z$  ber.: 468.0729, gef.: 468.0727.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindung **49** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

### Kontrollexperiment – [Co(salen)(PhNH $_2$ ) $_2$ ]SbF $_6$ und CO ohne Base



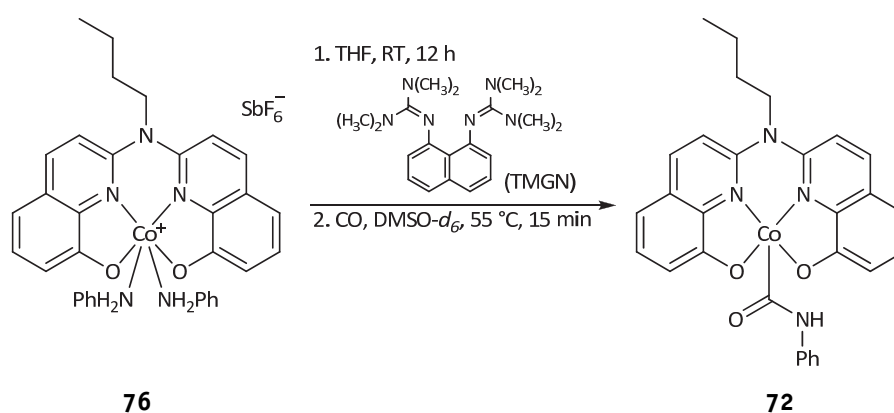


In einem Glasliner wurden unter Schutzgas 122 mg Bisanilinokomplex **54** (0.16 mmol) eingewogen und in einen Stahlautoklaven überführt. Im Schutzgasgegenstrom wurden 10 mL Toluol zugegeben und im Anschluss 40 bar Kohlenmonoxid aufgepresst. Der Autoklav wurde in einen auf 80 °C vorgeheizten Aluminiumblock überführt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung mit 20 mL Diethylether versetzt. Es fiel ein Feststoff aus, der abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet wurde.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): Kein Carbamoylkomplex **49** nachweisbar.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Kein Carbamoylkomplex **49** nachweisbar.

### [Co(babhq)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> mit TMGN und CO



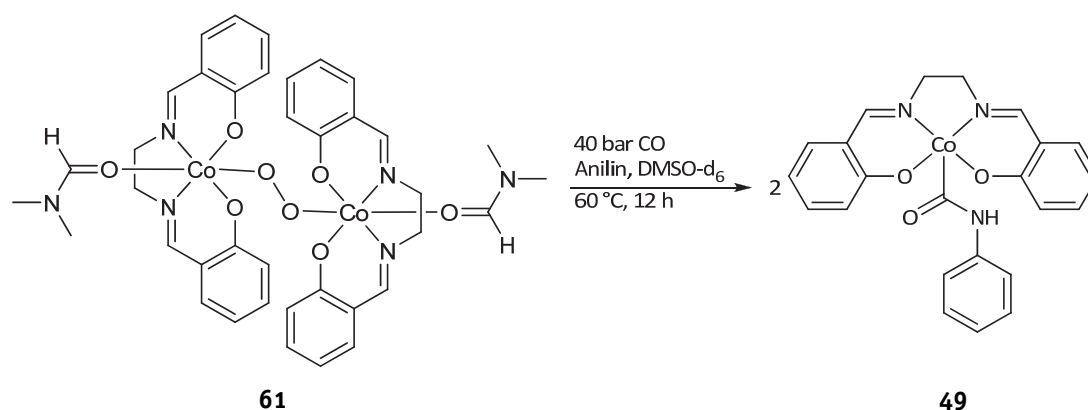
In 7 mL Tetrahydrofuran wurden 156 mg Bisanilinokomplex **76** (0.19 mmol, 1.0 eq) suspendiert und mit einer Lösung aus 66 mg TMGN (0.19 mmol, 1.0 eq) in 3 mL Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgetrennt und am Feinvakuum getrocknet. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und in diese diffundierte bei Raumtemperatur langsam Hexan ein. Es fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus, von dem etwa 10 mg in einem NMR-Rohr in 0.7 mL Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub> gelöst wurden. Anschließend wurde Kohlenmonoxid für 15 min bei 55 °C durch die Lösung geleitet.

**Ausbeute:** Produktgemisch, Verbindung **72** enthalten.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**72**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 559.1156, gef.: 559.1150.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Verbindung **72** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

**XRD:** (TMGNH)SbF<sub>6</sub> aus Tetrahydrofuran/Hexan bei Raumtemperatur.

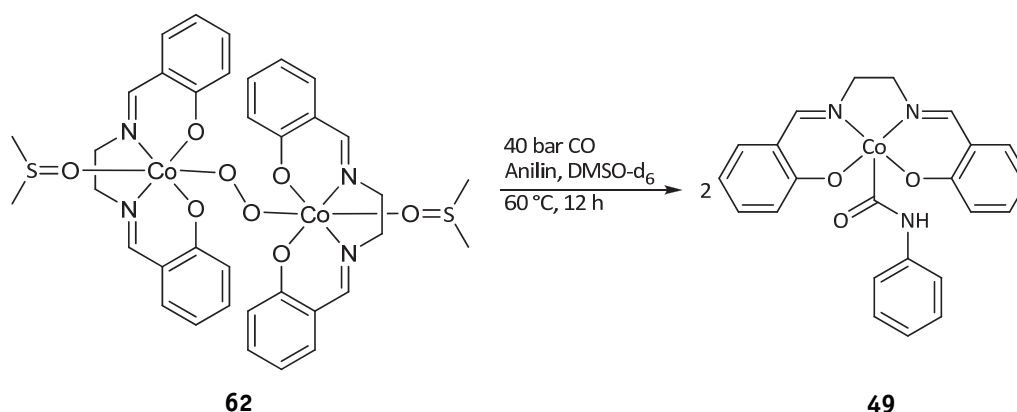
**[{Co(salen)(dmf)}<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>)] mit Anilin in Gegenwart von CO**

In ein Vial wurden 8.5 mg Peroxoverbindung **61** (10 μmol, 1.0 eq) eingewogen. Dieses wurde unter Sauerstoffausschluss mit 0.8 mL Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub> sowie 3.7 μL Anilin (41 μmol, 4.1 eq) versetzt. Das Vial wurde in einen Stahlautoklaven überführt. Auf diesen wurden 40 bar Kohlenmonoxid aufgespresst. Der Autoklav wurde verschlossen und in einen vorgeheizten Aluminiumblock überführt und die Reaktionsmischung für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen und die rote Mischung analysiert.

**Ausbeute:** Gemisch aus Carbamoylverbindung **49**, [Co<sup>II</sup>(salen)], Anilin sowie Dimethylformamid.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**49**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 468.0729, gef.: 468.0730; [(**49**)<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 913.1571, gef.: 913.1557.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Verbindung **49** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

**[{Co(salen)(dmso)}<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>)] mit Anilin in Gegenwart von CO**

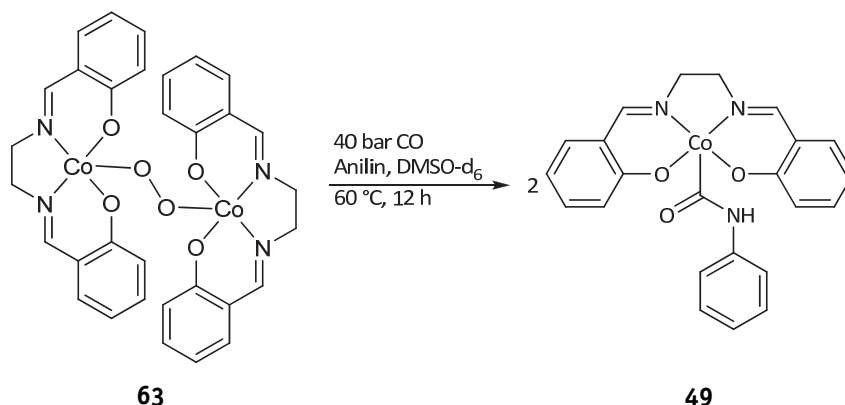
**Durchführung analog zur Umsetzung von 61, Ansatzgröße:** 9.1 mg Peroxoverbindung **62** (11 μmol, 1.0 eq); 4.0 μL Anilin (43 μmol, 3.9 eq); 0.8 mL Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>.

**Ausbeute:** Gemisch aus Carbamoylverbindung **49**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ , Anilin sowie Dimethylsulfoxid.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\mathbf{49}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 468.0729, gef.: 468.0730;  $[(\mathbf{49})_2+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 913.1571, gef.: 913.1557.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindung **49** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

### $[\{\text{Co}(\text{salen})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$ mit Anilin in Gegenwart von CO



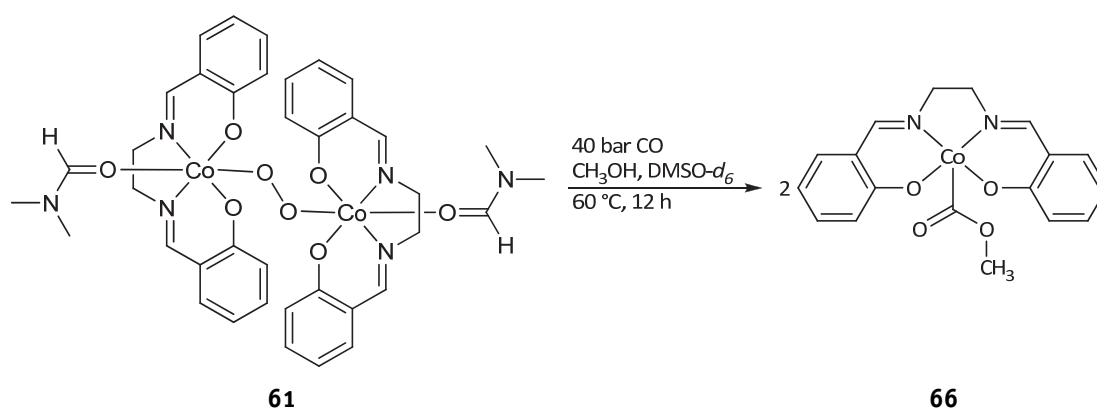
**Durchführung analog zur Umsetzung von 61, Ansatzgröße:** 6.7 mg Peroxoverbindung **63** (7.7  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq); 1.4  $\mu\text{L}$  Anilin (15.4  $\mu\text{mol}$ , 4.0 eq); 1.0 mL Dimethylsulfoxid- $d_6$ .

**Ausbeute:** Gemisch aus Carbamoylverbindung **49**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$  sowie Anilin.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\mathbf{49}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 468.0729, gef.: 468.0729.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindung **49** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

### $[\{\text{Co}(\text{salen})(\text{dmf})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$ mit Methanol in Gegenwart von CO



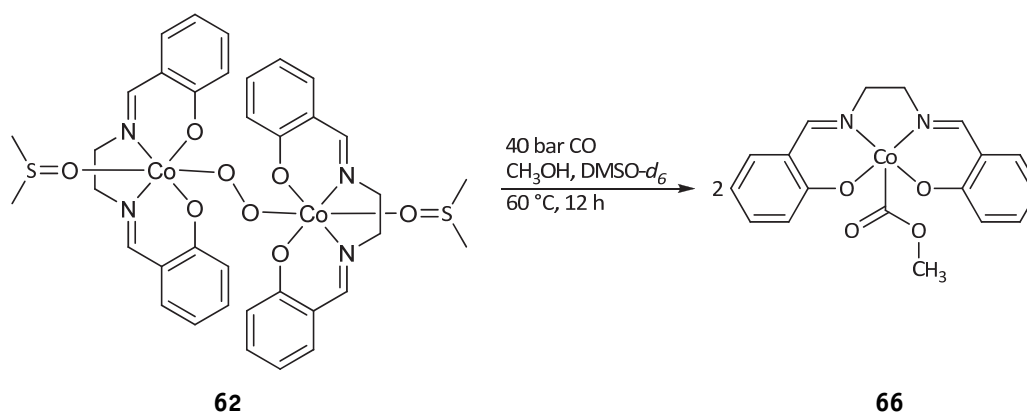
**Durchführung analog zur Umsetzung von 61, Ansatzgröße:** 9.7 mg Peroxoverbindung **61** (12  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq); 1.9  $\mu\text{L}$  Methanol (47  $\mu\text{mol}$ , 3.9 eq); 0.8 mL Dimethylsulfoxid- $d_6$ .

**Ausbeute:** Produktgemisch, Methoxycarbonylverbindung **66** enthalten.

**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\mathbf{66}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 407.0413, gef.: 407.0413;  $[(\mathbf{66})_2+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 791.0938, gef.: 791.0929.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindung **66** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

### **$[\{\text{Co}(\text{salen})(\text{dmsO})\}_2(\mu\text{-O}_2)]$ mit Methanol in Gegenwart von CO**



**Durchführung analog zur Umsetzung von 61, Ansatzgröße:** 9.3 mg Peroxoverbindung **62** (11  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq); 1.8  $\mu\text{L}$  Methanol (44  $\mu\text{mol}$ , 4.0 eq); 0.8 mL Dimethylsulfoxid- $d_6$ .

**Ausbeute:** Gemisch Methoxycarbonylverbindung **66**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ , Methanol sowie Dimethylsulfoxid.

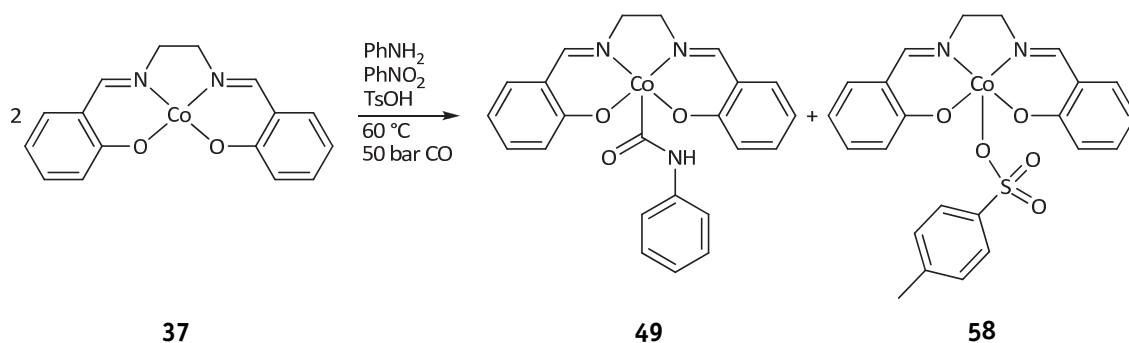
**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\mathbf{66}+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 407.0413, gef.: 407.0413;  $[(\mathbf{66})_2+\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  ber.: 791.0938, gef.: 791.0924.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindung **49** im Gemisch anhand Referenzverbindung identifizierbar.

## **6.12. Durchgeführte Umsetzungen zur Redoxcarbonylierung**

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift**

In einem Glasliner wurden alle im Folgenden angegebenen festen Bestandteile eingewogen und in einen Autoklaven überführt. Dieser wurde verschlossen, mehrmals abwechselnd am Feinvakuum evakuiert und mit Argon befüllt. Anschließend wurden im Argon-Gegenstrom alle flüssigen Reagenzien bzw. Lösungen zugesetzt. Der Autoklav wurde mit 50 bar Kohlenmonoxid befüllt und die Reaktionsmischung bei der definierten Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 80 mL Diethylether versetzt. Der entstandende Niederschlag wurde abgetrennt, mit 15 mL Diethylether gewaschen und am Feinvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde ohne weitere Aufreinigung gaschromatographisch analysiert.

**Bei 60 °C und Abwesenheit von Methanol**

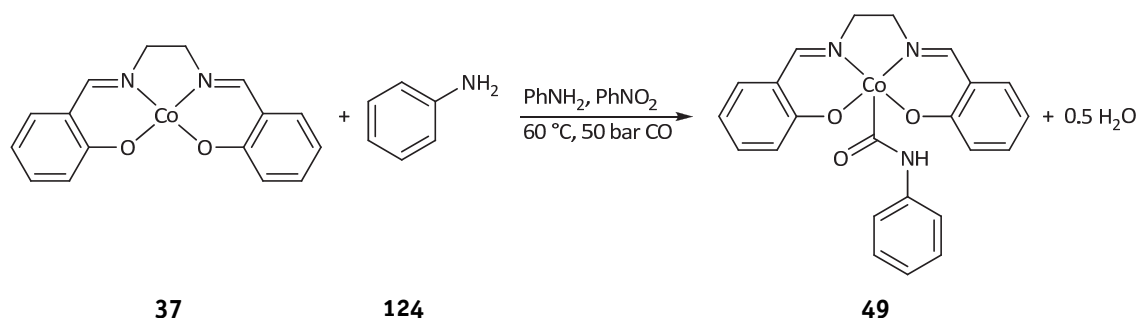
**Ansatzgröße:** 400 mg [Co(salen)] **37** (1.23 mmol, 3.1 mol%); 184 mg *p*-Toluolsulfonsäure (1.07 mmol, 2.7 mol%); 4.0 mL Nitrobenzol (39.3 mmol, 1.0 eq); 7.1 mL Anilin (77.8 mmol, 2.0 eq).

**Ausbeute:** Isolierter Feststoff: Gemisch aus Carbamoylverbindung **49**, Tosylatkomplex **58** und Anilin.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**49**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 468.0729, gef.: 468.0731; [**58**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 519.0395, gef.: 519.0398.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Verbindungen **49**, **58** und Anilin im Gemisch anhand Referenzverbindungen identifizierbar.

**GC/MS:** Anilin, Nitrobenzol, wenig Azobenzol und wenig Azoxybenzol nachweisbar.

**Bei 60 °C und Abwesenheit von Methanol und Cokatalysator**

**Ansatzgröße:** 200 mg [Co(salen)] **37** (0.62 mmol, 3.1 mol%); 2.0 mL Nitrobenzol (19.7 mmol, 1.0 eq); 3.6 mL Anilin (39.4 mmol, 2.0 eq).

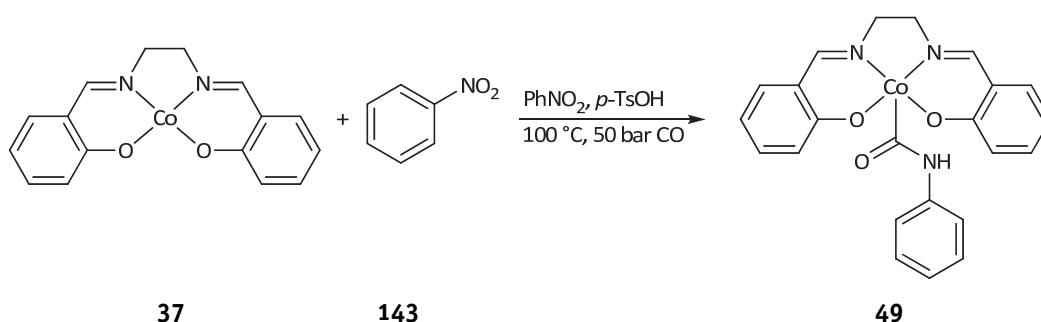
**Ausbeute:** Isolierter Feststoff: Gemisch aus Carbamoylverbindung **49**, *N,N'*-Diphenylharnstoff **132** und Anilin.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**49**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 468.0729, gef.: 468.0738; [**132**+H]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 213.1022, gef.: 213.1025.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Verbindungen **49**, **58** und Anilin im Gemisch anhand Referenzverbindungen identifizierbar.

**GC/MS:** Anilin, Nitrobenzol und Azobenzol nachweisbar.

**Bei 100 °C und Abwesenheit von Methanol und Anilin**



**Ansatzgröße:** 400 mg [Co(salen)] **37** (1.23 mmol, 3.1 mol%); 212 mg *p*-Toluolsulfonsäure (1.23 mmol, 3.1 mol%); 4.0 mL Nitrobenzol (39.3 mmol, 1.0 eq).

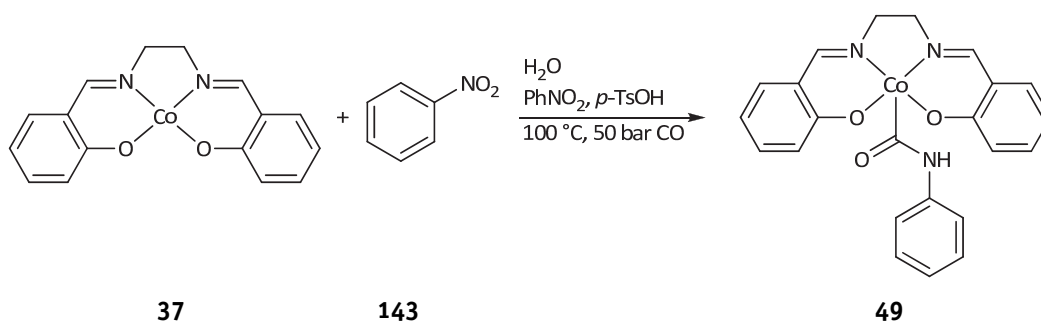
**Ausbeute:** Isolierter Feststoff: Gemisch aus [Co(salen)] **37**, sehr wenig Carbamoylverbindung **49**, Nitrobenzol und *p*-Toluolsulfonsäure.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**49**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 468.0729, gef.: 468.0739.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): [Co(salen)] **37**, Nitrobenzol und *p*-Toluolsulfonsäure im Gemisch anhand Referenzverbindungen identifizierbar.

**GC/MS:** Nitrobenzol und Salicylaldehyd nachweisbar.

**Bei 60 °C, Abwesenheit von Methanol und Anilin und Zusatz von Wasser**

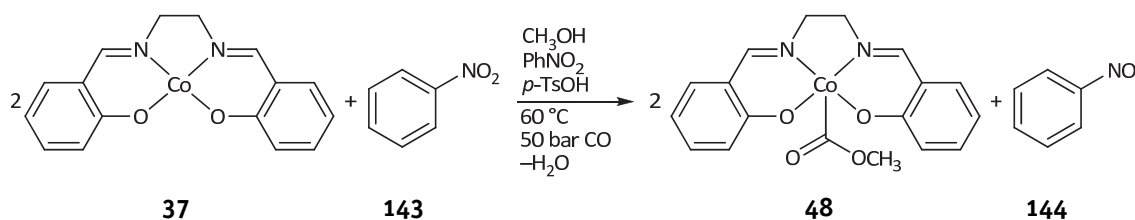


**Ansatzgröße:** 415 mg [Co(salen)] **37** (1.28 mmol, 3.3 mol%); 220 mg *p*-Toluolsulfonsäure (1.28 mmol, 3.3 mol%); 70 µL entgastes Wasser (3.90 mmol, 10 mol%); 4.0 mL Nitrobenzol (39.3 mmol, 1.0 eq).

**Ausbeute:** Isolierter Feststoff: Gemisch aus [Co(salen)] **37**, wenig Carbamoylverbindung **49**, Nitrobenzol und *p*-Toluolsulfonsäure.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**49**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 468.0729, gef.: 468.0731.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Sehr wenig Carbamoylverbindung **49**, [Co(salen)] **37**, Nitrobenzol und *p*-Toluolsulfonsäure im Gemisch anhand Referenzverbindungen identifizierbar.

**Bei 60 °C und Abwesenheit von Anilin**

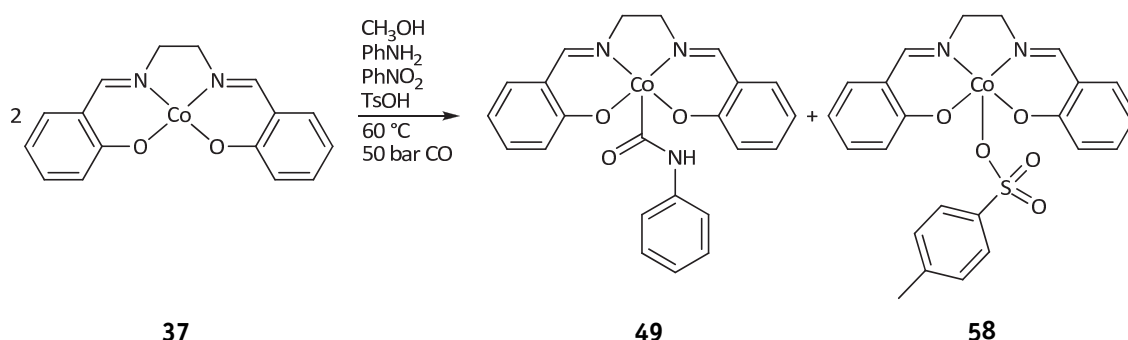
**Ansatzgröße:** 202 mg [Co(salen)] **37** (0.62 mmol, 3.1 mol%); 107 mg *p*-Toluolsulfonsäure (0.62 mmol, 3.1 mol%); 2.0 mL Nitrobenzol (19.7 mmol, 1.0 eq); 6.0 mL Methanol (148 mmol, 7.5 eq).

**Ausbeute:** Isolierter Feststoff: Gemisch aus Methoxycarbonylverbindung **48**, Nitrobenzol und *p*-Toluolsulfonsäure.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**48**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 407.0413, gef.: 407.0417.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Methoxycarbonylverbindung **48**, Nitrobenzol und *p*-Toluolsulfonsäure im Gemisch anhand Referenzverbindungen identifizierbar.

**GC/MS:** Sehr wenig Nitrosobenzol neben Nitrobenzol nachweisbar.

**Bei 60 °C – Konkurrenzexperiment zwischen Anilin und Methanol**

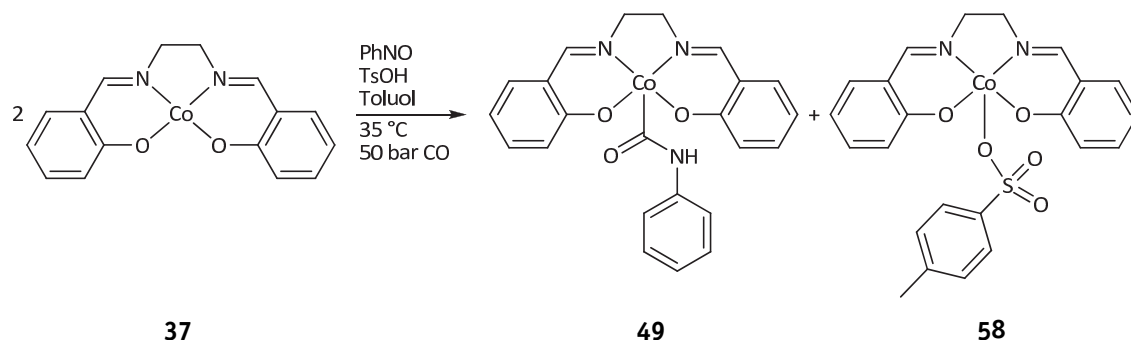
**Ansatzgröße:** 163 mg [Co(salen)] **37** (0.50 mmol, 2.5 mol%); 69 mg *p*-Toluolsulfonsäure (0.40 mmol, 2.0 mol%); 2.0 mL Nitrobenzol (20.0 mmol, 1.0 eq); 3.6 mL Anilin (40.0 mmol, 2.0 eq); 1.6 mL Methanol (40.0 mmol, 2.0 eq).

**Ausbeute:** Isolierter Feststoff: Gemisch aus Carbamoylverbindung **49**, Tosylatkomplex **58** und Anilin.

**HR-ESI/MS** (CH<sub>3</sub>OH): [**49**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 468.0729, gef.: 468.0728; [**58**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 519.0395, gef.: 519.0396.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): Verbindungen **49**, **58** und Anilin im Gemisch anhand Referenzverbindungen identifizierbar.

### Bei 35 °C mit Nitrosobenzol in Abwesenheit von Anilin, Nitrobenzol und Methanol



**Ansatzgröße:** 139 mg [Co(salen)] **37** (0.43 mmol, 1.0 eq); 74 mg *p*-Toluolsulfonsäure (0.43 mmol, 1.0 eq); 45 mg Nitrosobenzol (0.42 mmol, 1.0 eq); 3.0 mL Toluol.

**Ausbeute:** Isolierter Feststoff: Gemisch aus Carbamoylverbindung **49** und Tosylatkomplex **58**.

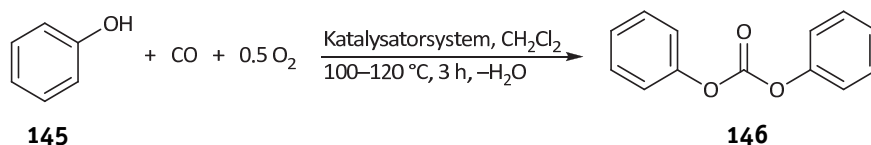
**HR-ESI/MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): [**49**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 468.0729, gef.: 468.0727; ; [**58**+Na]<sup>+</sup>; *m/z* ber.: 519.0395, gef.: 519.0392.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): Verbindungen **49** und **58** im Gemisch anhand Referenzverbindungen identifizierbar.

**GC/MS:** Nitrosobenzol, Azoxybenzol, sehr wenig Nitrobenzol und sehr wenig Azobenzol nachweisbar. Azoxybenzol, Nitrobenzol und Azobenzol sind in ähnlichen Mengenverhältnissen auch im eingesetzten Nitrosobenzol nachweisbar.

## 6.13. Durchgeführte Katalysereaktionen

### Oxidative Carbonylierung von Phenol zu Diphenylcarbonat



**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** In einem Glasliner wurden der Katalysator, Cokatalysator, Phenol sowie alle weiteren Additive eingewogen und anschließend mit 7.5 g trockenem Dichlormethan versetzt. Der Glasliner wurde in den Autoklaven überführt und nacheinander 3 bar Sauerstoff sowie 37 bar Kohlenmonoxid aufgedrückt. Der Autoklav wurde in einen vorgeheizten Aluminiumblock gestellt und bei der Reaktionstemperatur gerührt. Nach drei Stunden wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt, der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung gaschromatographisch untersucht.

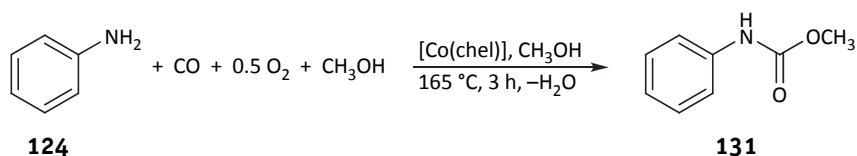


**Tabelle 6.3:** Durchgeführte Experimente zur oxidativen Carbonylierung von Phenol.

#	Cokatalysatorsystem und Zusätze	PTK	A in %	U in %	S in %
1	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ	Et <sub>4</sub> NBr	42	53	80
2	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	47	59	80
3	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ	<sup>12</sup> Im	kein DPC nachw.		
4	0.84 mol% CuBr + 1.2 mol% <sup>12</sup> Imidazol + 4.50 mol% HQ	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	kein DPC nachw.		
5	0.84 mol% CuBr + 1.1 mol% <sup>12</sup> Imidazol + 4.50 mol% HQ	–	kein DPC nachw.		
6	0.48 mol% <sup>12</sup> Im <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	kein DPC nachw.		
7	0.91 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% M <sup>12</sup> ImBr + 4.50 mol% HQ	–	kein DPC nachw.		
8	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ + 1.10 mol% Hydroxychinolin	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	<5% DPC		
9	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ + 0.28 mol% Hydroxychinolin	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	<10% DPC		
10	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ + 1.06 mol% Phenanthrolin	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	kein DPC nachw.		
11	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ + 0.19 mol% Phenanthrolin	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	<5% DPC		
12	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 4.50 mol% HQ + 1.04 mol% H <sub>2</sub> (anthraphen) <b>26</b>	Et <sub>4</sub> NBr	<5% DPC		
13	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 1.07 mol% H <sub>2</sub> (anthraphen) <b>26</b>	Et <sub>4</sub> NBr	kein DPC nachw.		
14	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 0.31 mol% Chinolin-5,8-dion <b>14</b>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	34	44	77
15	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 2.10 mol% Chinolin-5,8-dion <b>14</b>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	11	20	54
16	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 0.29 mol% Chinolin-5,8-dion <b>14</b>	–	<1% DPC		
17	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 0.29 mol% Chinolin-5,8-dion + 4.5 mol% LiBr	–	kein DPC nachw.		
18	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 0.14 mol% babcd <b>36</b>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	23	31	75
19	0.92 mol% Cu(OAc) <sub>2</sub> + 0.14 mol% babcd <b>36</b>	–	<1% DPC		
20	1.56 mol% [Co(salen)] <b>37</b> <sup>a</sup>	Et <sub>4</sub> NBr	25	43	58
21	1.56 mol% [Co(salen)] <b>37</b> <sup>a</sup>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	21	58	36
22	1.56 mol% [Co(salophen)] <b>40</b> <sup>a</sup>	Et <sub>4</sub> NBr	22	47	48
23	1.56 mol% [Co(babhq)] <b>42</b> <sup>a</sup>	Et <sub>4</sub> NBr	23	41	55
24	1.56 mol% [Co(dhp-salen)] <b>46</b> <sup>a</sup>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	21	58	37
25	1.56 mol% [Co(dhp-salophen)] <b>47</b> <sup>a</sup>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	38	48	79
26	1.56 mol% [Co(anthraphen)] <b>92</b> <sup>a</sup>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	44	52	84
27	0.79 mol% [Co(anthraphen)] <b>92</b> <sup>a</sup>	<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NBr	33	41	81
28	0.40 mol% [Co(anthraphen)] <b>92</b> <sup>b</sup>	–	<1% DPC		

**PTK:** Phasentransferkatalysator; **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität. **Reaktionsbedingungen:** 10.00 mmol Phenol, 0.14 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 100 °C, 3 h, 3 bar O<sub>2</sub>, 37 bar CO, 7.5 g CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.0 g Molsieb 4 Å; **a:** 0.78 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 120 °C; **b:** 0.20 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 120 °C; **HQ:** Hydrochinon; **M<sup>12</sup>ImBr:** Methyl-dodecylimidazoliumbromid.

### Oxidative Carbonylierung von Anilin und Methanol zu MPC



**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** In einem Glasliner wurden der Katalysator, Anilin und Methanol eingewogen und in einen Autoklaven überführt. Anschließend wurden nacheinander 4 bar Sauerstoff sowie 36 bar Kohlenmonoxid aufgedrückt. Der Autoklav wurde in einen auf 190 °C vorgeheizten Aluminiumblock gestellt und bei der Reaktionstemperatur von 165 °C gerührt. Nach drei Stunden wurde die Reaktion unter Eiskühlung gestoppt, der Überdruck abgelassen und die Reaktionsmischung gaschromatographisch untersucht.

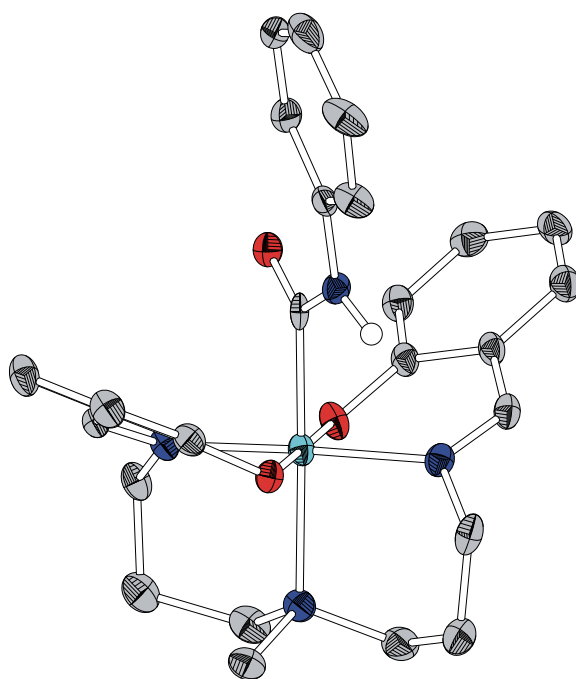
**Tabelle 6.4:** Durchgeführte Experimente zur oxidativen Carbonylierung von Anilin und Methanol.

#	Katalysator	A in %	U in %	S in %	TON	TOF in h <sup>-1</sup>
1	[Co(salophen)] <b>40</b>	46	69	67	92	31
2	[Co( $\alpha$ -CH <sub>3</sub> - <i>p</i> -Cl-salen)] <b>38</b>	36	57	63	72	24
3	[Co(dhp-salophen)] <b>47</b>	18	38	47	36	12

**Reaktionsbedingungen:** 11.0 mmol Anilin, 0.50 mol% Katalysator, 9.52 g Methanol, 4 bar O<sub>2</sub>, 36 bar CO, 3 h, 165 °C. **A:** Ausbeute; **U:** Umsatz; **S:** Selektivität; **TON:** turnover number; **TOF:** turnover frequency.

# 7.

## Kristallographischer Anhang



## Allgemeine Informationen zum kristallographischen Anhang

In Anlehnung an die Literatur<sup>[364]</sup> sind die Datenblätter des kristallographischen Anhangs wie folgt strukturiert:

### Kristalldaten

Summenformel	$M$ = molare Masse in g/mol	Krallsystem, Raumgruppe
$a$ = Achsenlänge in Å	$b$ = Achsenlänge in Å	$c$ = Achsenlänge in Å
$\alpha$ = Achsenwinkel in °	$\beta$ = Achsenwinkel in °	$\gamma$ = Achsenwinkel in °
$V$ = Zellvolumen in Å <sup>3</sup>	$Z$ = Formeleinheiten je Elementarzelle	
$D_{calc}$ = Dichte in Mg/m <sup>3</sup>	$\mu$ = Absorptionskoeffizient in mm <sup>-1</sup>	$F(000)$ = (effektive) Anzahl von Elektronen in der Elementarzelle
Kristallfarbe und -form	Kristallgröße in mm <sup>3</sup>	

### Datensammlung

$T$ = Messtemperatur in K	$\lambda$ = Wellenlänge der Strahlung in Å	$\theta$ = min. und max. Beugungswinkel in °
$h, k, l$ = minimale und maximale Indizes gemessener Reflexe		
Gesamtzahl gemessener Reflexe	Anzahl unabhängiger Reflexe	Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{int}$ = Zuverlässigkeitsfaktor	$C_{(25,00^\circ)}$ = Vollständigkeit gemessener Reflexe in %	
Art der Absorptionskorrektur	$T_{min}, T_{max}$ = min. und max. Wert der Transmission	

### Verfeinerung

Anzahl der verwendeten Reflexe	Anzahl der eingesetzten Restraints	Anzahl der verfeinerten Parameter
Art der Verfeinerung	Behandlung der Wasserstoffatome	
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ ) = Zuverlässigkeitsfaktor	$wR_2$ ( $I$ ) = gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor bzgl. aller Reflexe	
$Goof(F^2)$ = Gütefaktor	$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ = größtes Maximum bzw. Minimum in der Differenz-fourierkarte	

### Kommentar

Gegebenenfalls wird ein kurzer Kommentar zu Merkmalen von Struktur und/oder Verfeinerung angegeben.

### Farbcodes

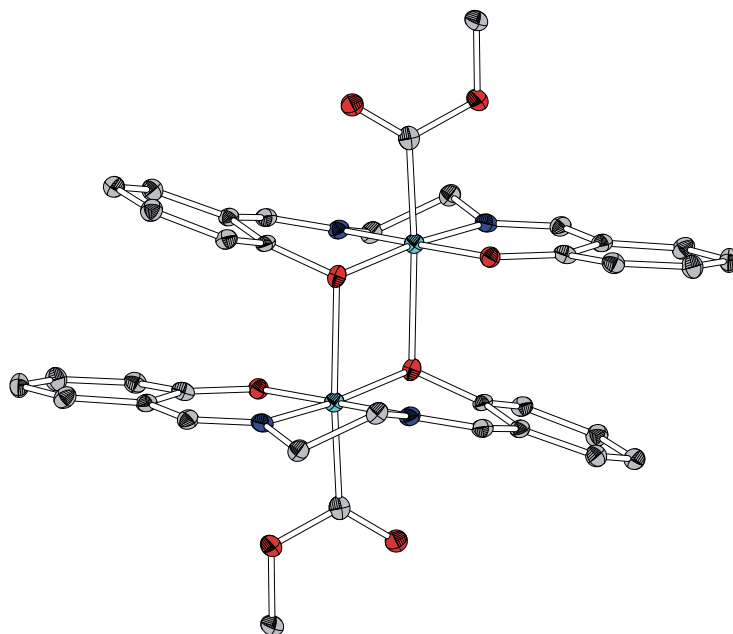
Nachfolgende Farben wurden für die Darstellung der unterschiedlichen Atome in den Kristallstrukturabbildungen verwendet.

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

# [Co<sup>III</sup>(salen)CO(O)CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

MHV024-2 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

$a = 14.0304(9) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1572.43(17) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.118 \text{ Mg/m}^3$

braunes Plättchen

$M = 768.53 \text{ g/mol}$

$b = 6.9649(3) \text{ \AA}$

$\beta = 102.438(5)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1.118 \text{ mm}^{-1}$

$0.22 \cdot 0.04 \cdot 0.04 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/n$

$c = 16.4779(12) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 792$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -17 \rightarrow 16$

8880 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0658$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -8 \rightarrow 8$

3320 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$

$T_{\text{min}} = 0.7909$

$\theta = 1.73 \rightarrow 26.70^\circ$

$l = -20 \rightarrow 20$

3320 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9566$

## Verfeinerung

3320 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0559$

$\text{Goof}(F^2) = 1.026$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.1409$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.752 \text{ e\AA}^{-3}$

227 Parameter

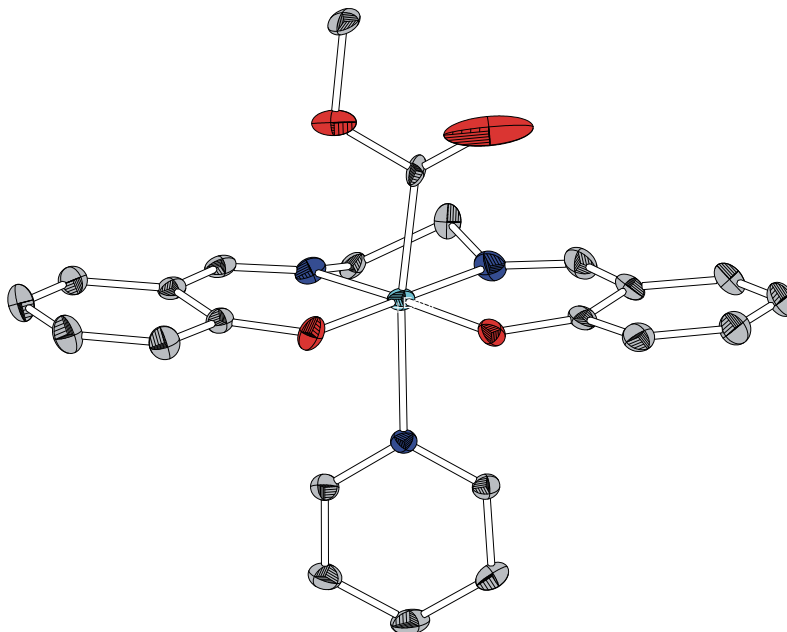
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.592 \text{ e\AA}^{-3}$

## Kommentar

Die asymmetrische Einheit enthält lediglich einen Komplex, welcher durch ein kristallographisches Inversionszentrum zum Dimer vervollständigt wird.

# **[Co<sup>III</sup>(salen)CO(O)CH<sub>3</sub>(py)]·CH<sub>3</sub>OH**

MHV024 | Strukturlösung und Verfeinerung: Michael Elfferding



## **Kristalldaten**

$C_{24}H_{22}CoN_3O_5$   
 $a = 9.9731(3) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2260.34(14) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.444 \text{ Mg/m}^3$   
 rotes Prisma

$M = 491.38 \text{ g/mol}$   
 $b = 18.6122(8) \text{ \AA}$   
 $\beta = 108.351(3)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.800 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.15 \cdot 0.06 \cdot 0.06 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/n$   
 $c = 12.8296(4) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1016$

## **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -11 \rightarrow 11$   
 13170 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.0328$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 $k = -22 \rightarrow 22$   
 3950 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.4\%$   
 $T_{min} = 0.8894$

$\theta = 4.65 \rightarrow 25.00^\circ$   
 $l = -15 \rightarrow 15$   
 3174 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 0.9536$

## **Verfeinerung**

3950 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0401$   
 $Goof(F^2) = 1.019$

0 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.0936$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.631 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

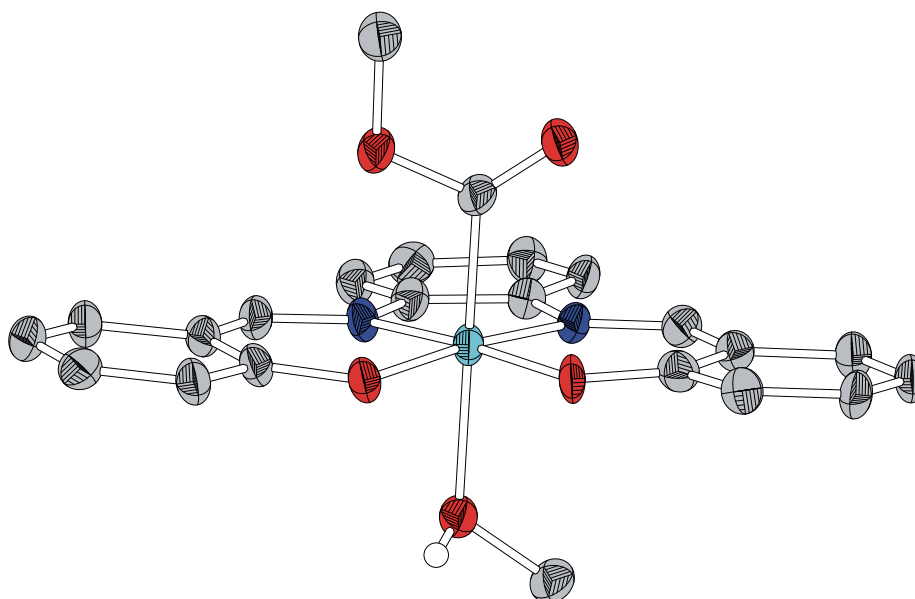
334 Parameter  
 $\Delta\rho_{min} = -0.342 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## **Kommentar**

Folgende Gruppen wurden fehlgeordnet verfeinert: die Ethylen-Brücke zwischen den Stickstoffatomen des Liganden (Besetzungsverhältnis 71 : 29), die koordinierte Acyl-Einheit (Besetzungsverhältnis 65 : 55) und das in der asymmetrischen Einheit befindliche MeOH-Molekül (Besetzungsverhältnis 81 : 19). Die Atome der fehlgeordneten Acyl-Einheit mit niedrigerer Besetzung wurden isotrop verfeinert. Für das fehlgeordnete MeOH-Molekül konnten keine Protonen berechnet werden.

# [Co<sup>III</sup>(salophen)CO(O)CH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH

MHC228 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

$a = 8.929(3) \text{ \AA}$

$\alpha = 68.441(14)^\circ$

$V = 1116.9(4) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.476 \text{ Mg/m}^3$

rotes Plättchen

$M = 496.39 \text{ g/mol}$

$b = 11.9786(18) \text{ \AA}$

$\beta = 69.868(15)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 0.812 \text{ mm}^{-1}$

$0.19 \cdot 0.14 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$

triklin,  $P \bar{1}$

$c = 11.9839(18) \text{ \AA}$

$\gamma = 85.977(14)^\circ$

$F(000) = 516$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -10 \rightarrow 11$

8558 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0944$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -14 \rightarrow 15$

4586 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 96.1\%$

$T_{\text{min}} = 0.8199$

$\theta = 4.48 \rightarrow 26.79^\circ$

$l = -15 \rightarrow 15$

1878 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 1.03$

## Verfeinerung

4586 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0800$

$\text{Goof}(F^2) = 0.939$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.1934$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.129 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

301 Parameter

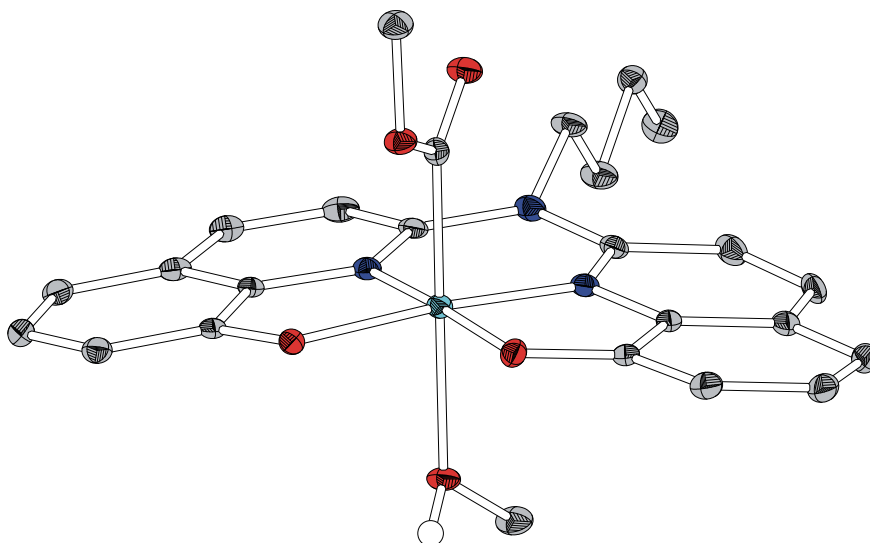
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.553 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Neben der hier gezeigten Struktur befindet sich noch ein Molekül Methanol in der asymmetrischen Einheit, welches für eine bessere Übersicht nicht abgebildet ist.

# [Co<sup>III</sup>(babhq)CO(O)CH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH

MHV182 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$C_{26}H_{30}CoN_3O_6$   
 $a = 9.2401(4) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 98.170(4)^\circ$   
 $V = 1204.17(10) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.488 \text{ Mg/m}^3$   
 oranges Prisma

$M = 539.46 \text{ g/mol}$   
 $b = 11.1764(6) \text{ \AA}$   
 $\beta = 99.928(4)^\circ$   
 $Z = 2$   
 $\mu = 0.761 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.30 \cdot 0.15 \cdot 0.05 \text{ mm}^3$

triklin,  $P\bar{1}$   
 $c = 11.9668(6) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90.628(4)^\circ$   
 $F(000) = 564$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -11 \rightarrow 11$   
 16558 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.0715$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -14 \rightarrow 14$   
 5092 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$   
 $T_{min} = 0.8039$

$\theta = 1.75 \rightarrow 26.70^\circ$   
 $l = -15 \rightarrow 15$   
 3311 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 0.9629$

## Verfeinerung

5092 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

0 Restraints  
 334 Parameter  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;  
 (O)H-Atom des koordinierenden Methanols wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0302$   
 $Goof(F^2) = 0.726$

$wR_2 (I) = 0.0583$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.508 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{min} = -0.281 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

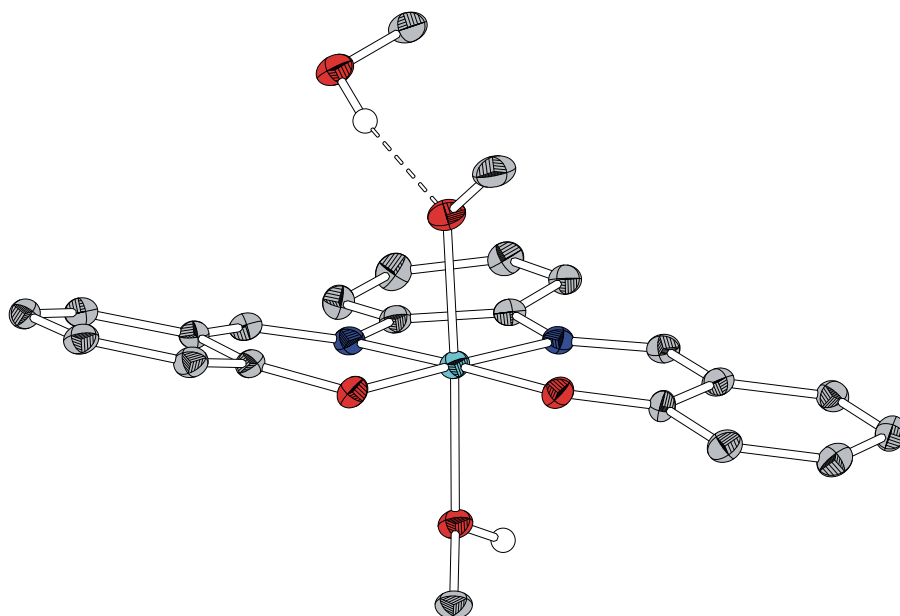
## Kommentar

Neben der hier gezeigten Struktur befindet sich noch ein Molekül Methanol in der asymmetrischen Einheit. Dieses wurde für eine bessere Übersicht nicht abgebildet.



# $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})\text{OCH}_3(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

MHC524 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{CoN}_2\text{O}_5$

$a = 17.1492(9) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2079.34(15) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.496 \text{ Mg/m}^3$

dunkelrote Nadel

$M = 468.38 \text{ g/mol}$

$b = 17.3971(6) \text{ \AA}$

$\beta = 111.848(4)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.864 \text{ mm}^{-1}$

$0.31 \cdot 0.09 \cdot 0.08 \text{ mm}^3$

monoklin,  $Cc$

$c = 7.5089(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 976$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -21 \rightarrow 16$

9035 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0960$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -21 \rightarrow 21$

3657 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 99.5\%$

$T_{\text{min}} = 0.7297$

$\theta = 1.73 \rightarrow 26.72^\circ$

$l = -9 \rightarrow 9$

3302 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 1.089$

## Verfeinerung

3657 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0393$

$\text{Goof}(F^2) = 1.029$

2 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.1005$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.555 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

285 Parameter

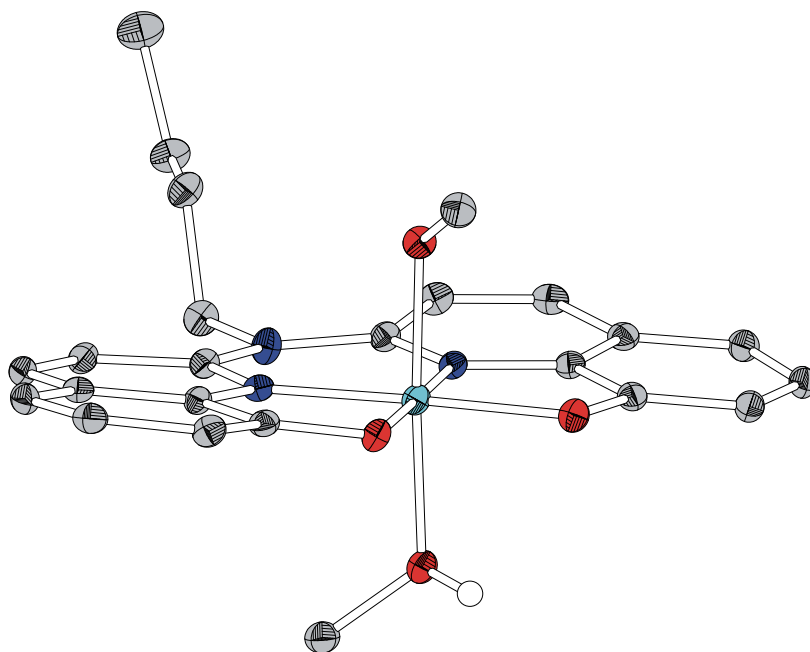
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.810 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Zur Berechnung und Verfeinerung der OH-Gruppe des koordinierenden Methanols für idealisierte Geometrie wurde die für die Bindung zwischen dem Cobaltzentrum und dem Sauerstoff der „free“ restraint verwendet.

# [Co<sup>III</sup>(babhq)OCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)]·CH<sub>3</sub>OH

MHV121 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$C_{25}H_{30}CoN_3O_5$   
 $a = 8.7409(3) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2267.86(17) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.498 \text{ Mg/m}^3$   
 rotes Plättchen

$M = 511.45 \text{ g/mol}$   
 $b = 22.5185(11) \text{ \AA}$   
 $\beta = 101.885(3)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.800 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.24 \cdot 0.10 \cdot 0.05 \text{ mm}^3$

monoklin,  $C 2_1/c$   
 $c = 11.7742(5) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1072$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -11 \rightarrow 11$   
 19653 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.0608$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 $k = -28 \rightarrow 28$   
 4787 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$   
 $T_{min} = 0.8311$

$\theta = 1.81 \rightarrow 26.71^\circ$   
 $l = -14 \rightarrow 14$   
 3001 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 0.9611$

## Verfeinerung

4787 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

0 Restraints  
 319 Parameter  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;  
 (O)H-Atome der Methanolmoleküle wurden in der Differenz-  
 fourierkarte lokalisiert und verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0338$   
 $Goof(F^2) = 0.774$

$wR_2 (I) = 0.0589$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.338 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

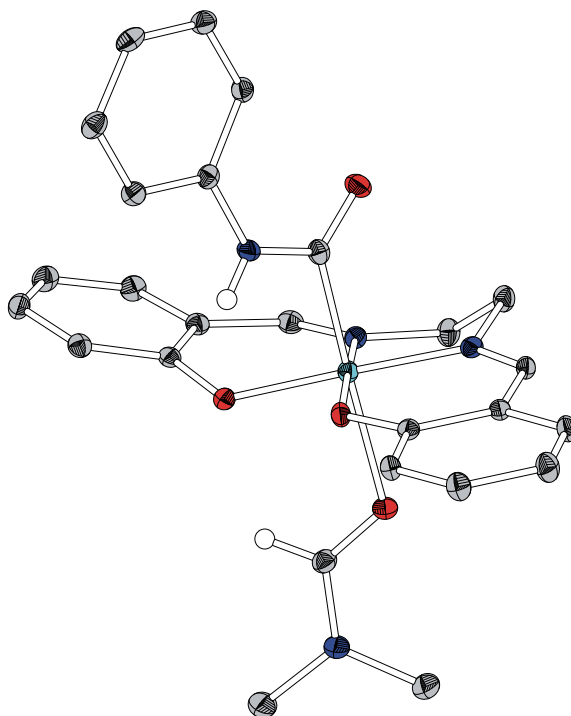
$\Delta\rho_{min} = -0.311 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Neben der hier gezeigten Struktur befindet sich noch ein Molekül Methanol in der asymmetrischen Einheit. Dieses wurde für eine bessere Übersicht nicht abgebildet.

# [Co<sup>III</sup>(salen)C(O)NHPPh(dmff)]·DMF

MHC014 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$C_{29}H_{34}CoN_5O_5$

$a = 9.6458(2) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2786.12(15) \text{ \AA}^3$

$D_{calc} = 1.410 \text{ Mg/m}^3$

rotes Plättchen

$M = 591.54 \text{ g/mol}$

$b = 14.4268(5) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.664 \text{ mm}^{-1}$

$0.24 \cdot 0.16 \cdot 0.08 \text{ mm}^3$

orthorhombisch,  $Pc2_1n$

$c = 20.0213(7) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1240$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -12 \rightarrow 11$

30506 gemessene Reflexe

$R_{int} = 0.0385$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -18 \rightarrow 18$

5891 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$

$T_{min} = 0.8569$

$\theta = 2.03 \rightarrow 26.71^\circ$

$l = -25 \rightarrow 25$

5025 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{max} = 0.9488$

## Verfeinerung

5891 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0251$

$\text{Goof}(F^2) = 0.880$

1 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

Carbamoyl-NH wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.0486$

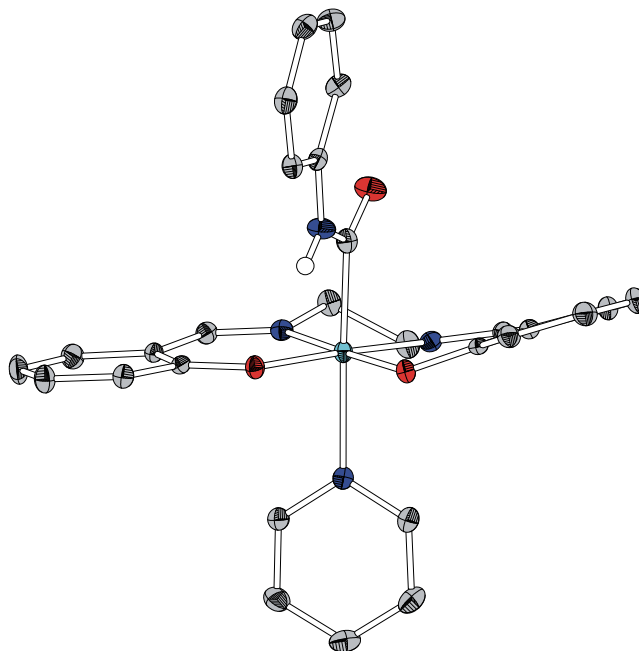
$\Delta\rho_{max} = 0.334 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

369 Parameter

$\Delta\rho_{min} = -0.223 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

# [Co<sup>III</sup>(salen)C(O)NHPy(py)]

MHC050 | Strukturlösung und Verfeinerung: Michael Elfferding



## Kristalldaten

C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

*a* = 10.3920(6) Å

$\alpha$  = 90°

*V* = 2414.1(3) Å<sup>3</sup>

*D*<sub>calc</sub> = 1.443 Mg/m<sup>3</sup>

rote Nadel

*M* = 524.45 g/mol

*b* = 15.1790(10) Å

$\beta$  = 90°

*Z* = 4

$\mu$  = 0.749 mm<sup>-1</sup>

0.35·0.23·0.14 mm<sup>3</sup>

orthorhombisch, *P* 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>

*c* = 15.3089(11) Å

$\gamma$  = 90°

*F*(000) = 1088

## Datensammlung

*T* = 100(2) K

*h* = -12 → 12

13035 gemessene Reflexe

*R*<sub>int</sub> = 0.0395

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda$  = 0.71069 Å

*k* = -18 → 18

4257 unabhängige Reflexe

*C*<sub>(25.00°)</sub> = 99.9%

*T*<sub>min</sub> = 0.8091

$\theta$  = 1.89 → 24.99°

*l* = -18 → 17

4257 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*T*<sub>max</sub> = 0.8548

## Verfeinerung

4257 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> (vollst. Matrix)

0 Restraints

329 Parameter

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

Carbamoyl-NH wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

*R*<sub>1</sub> (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0258

*Goof*(*F*<sup>2</sup>) = 0.926

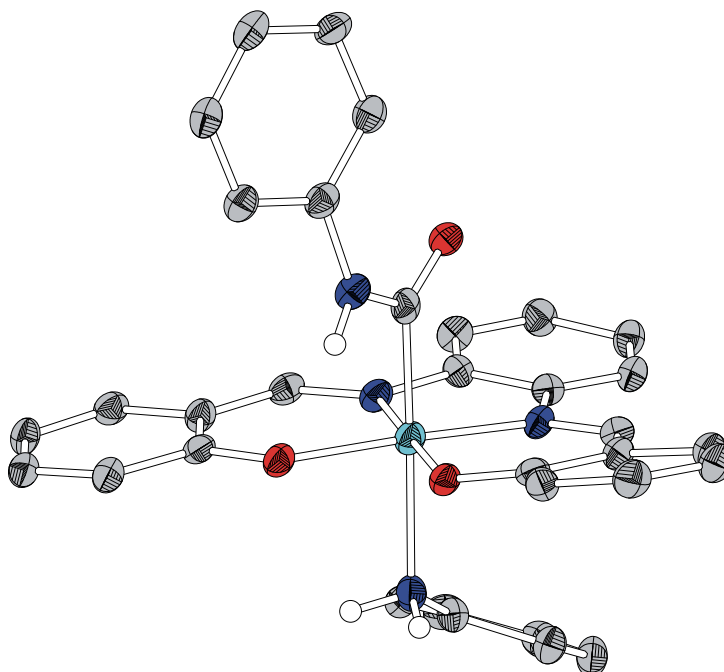
*wR*<sub>2</sub> (*I*) = 0.0632

$\Delta\rho_{max}$  = 0.8548 e·Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min}$  = -0.8091 e·Å<sup>-3</sup>

# [Co<sup>III</sup>(salophen)C(O)NHPH(PhNH<sub>2</sub>)]

MHC529 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$C_{33}H_{27}CoN_4O_3$   
 $a = 11.8617(7) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2680.2(3) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.454 \text{ Mg/m}^3$   
 rote Nadel

$M = 586.52 \text{ g/mol}$   
 $b = 20.5828(13) \text{ \AA}$   
 $\beta = 98.921(4)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.684 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.15 \cdot 0.04 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P \bar{1}$   
 $c = 11.1123(6) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1216$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -14 \rightarrow 14$   
 19985 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.1625$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -24 \rightarrow 24$   
 4605 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$   
 $T_{min} = 0.8721$

$\theta = 1.74 \rightarrow 24.80^\circ$   
 $l = -13 \rightarrow 12$   
 1835 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 1.1157$

## Verfeinerung

4605 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

2 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;  
 Anilin-NH<sub>2</sub> wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

378 Parameter

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0404$   
 $Goof(F^2) = 0.613$

$wR_2 (I) = 0.0744$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.200 \text{ e-\AA}^{-3}$

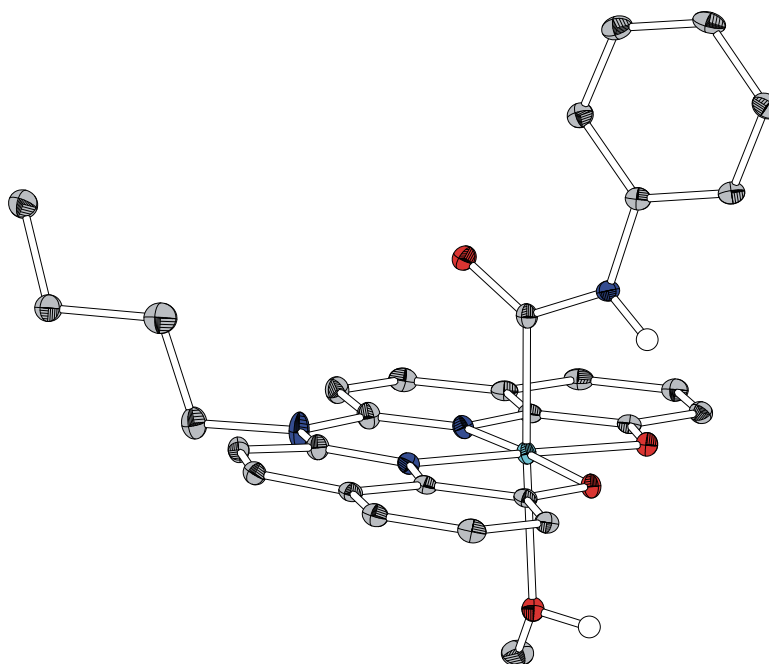
$\Delta\rho_{min} = -0.306 \text{ e-\AA}^{-3}$

## Kommentar

Die Anilinprotonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und unter Anwendung von „dfix“ restraints verfeinert.

$$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{babhq})\text{C}(\text{O})\text{NHPh}(\text{CH}_3\text{OH})]$$

MHC3632 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{CoN}_4\text{O}_4$$
$$a = 8.9040(4) \text{ \AA}$$
$$\alpha = 90^\circ$$
$$V = 2518.67(18) \text{ \AA}^3$$
$$D_{calc} = 1.499 \text{ Mg/m}^3$$

oranges Plättchen

$$M = 568.50 \text{ g/mol}$$
$$b = 11.7595(4) \text{ \AA}$$
$$\beta = 91.085(4)^\circ$$
$$Z=4$$
$$\mu = 0.728 \text{ mm}^{-1}$$
$$0.27 \cdot 0.12 \cdot 0.05 \text{ mm}^3$$

monoklin,  $P2_1/n$

$$c = 24.0589(11) \text{ \AA}$$
 $\gamma = 90^\circ$ 
$$F(000) = 1216$$

## Datensammlung

$$T = 100(2) \text{ K}$$
$$h = -11 \rightarrow 11$$

18325 gemessene Reflexe

$$R_{int} = 0.0400$$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$$
$$k = -14 \rightarrow 14$$

5293 unabhängige Reflexe

$$C_{(25.00^{\circ})} = 99.4\%$$
$$T_{min} = 0.8611$$
$$\theta = 4.58 \rightarrow 26.75^\circ$$
$$l = -28 \rightarrow 30$$
4199 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ 
$$T_{max} = 0.9574$$

## Verfeinerung

5293 Reflexe

### Verfeinerung gegen $F^2$ (vollst. Matrix)

0 Restraints

358 Parameter

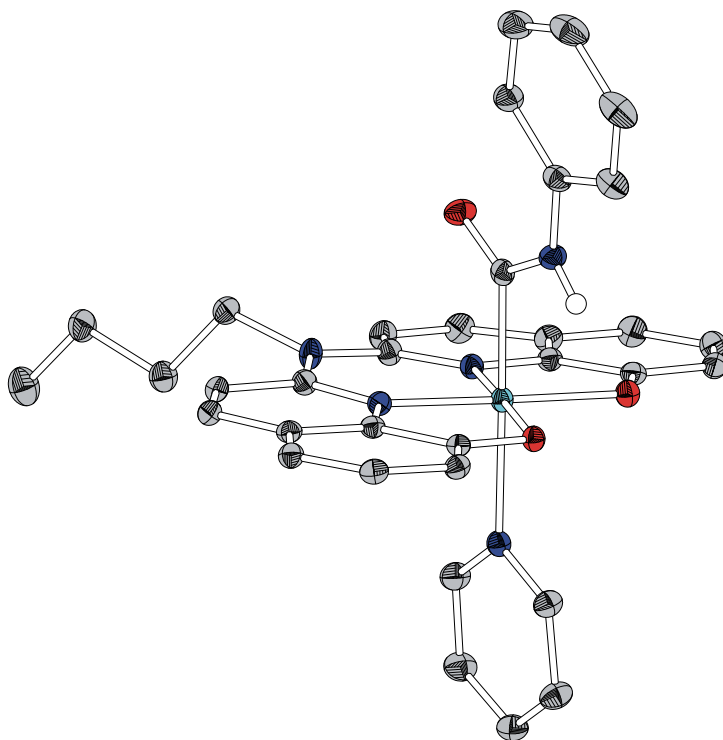
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

Methanol-OH wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

$$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0347$$
$$GooF(F^2) = 1.021$$
$$wR_2(I) = 0.0864$$
$$\Delta\rho_{max}=1.214\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$$
$$\Delta\rho_{min} = -0.432 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$$

**[Co<sup>III</sup>(babhq)C(O)NHPh(py)]**

MHC363 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{CoN}_5\text{O}_3$$
$$a = 12.1212(5) \text{ \AA}$$
 $\alpha = 90^\circ$ 
$$V = 2843.5(2) \text{ \AA}^3$$
$$D_{calc} = 1.438 \text{ Mg/m}^3$$

orange Nadel

$$M = 615.56 \text{ g/mol}$$
$$b = 12.1493(4) \text{ \AA}$$
$$\beta = 98.492(4)^\circ$$
$$Z=4$$
$$\mu = 0.649 \text{ mm}^{-1}$$
$$0.27 \cdot 0.09 \cdot 0.06 \text{ mm}^3$$
monoklin,  $P2_1/c$ 
$$c = 19.5227(9) \text{ \AA}$$
 $\gamma = 90^\circ$ 
$$F(000) = 1280$$

## Datensammlung

$$T = 100(2) \text{ K}$$
$$h = -15 \rightarrow 15$$

19574 gemessene Reflexe

$$R_{int} = 0.0414$$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$$
$$k = -15 \rightarrow 15$$

5992 unabhängige Reflexe

$$C_{(25.00^{\circ})} = 99.3\%$$
$$T_{min} = 0.8928$$
$$\theta = 4.54 \rightarrow 26.75^\circ$$
$$l = -24 \rightarrow 22$$

4806 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$$T_{max} = 0.9628$$

## Verfeinerung

## 5992 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

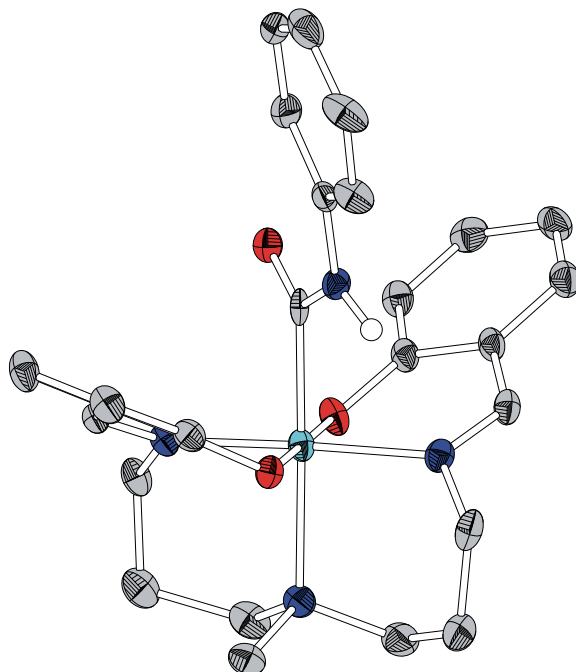
Carbamoyl-NH wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

### 393 Parameter

$$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0353$$
$$GooF(F^2) = 0.997$$
$$wR_2(I) = 0.0895$$
$$\Delta\rho_{max}=0.485\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$$
$$\Delta\rho_{min} = -0.420 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$$

# [Co<sup>III</sup>(salpryl<sup>n</sup>)C(O)NHP<sup>h</sup>]

MHV210 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$C_{28}H_{31}CoN_4O_3$   
 $a = 13.8870(10) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2494.1(3) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.413 \text{ Mg/m}^3$   
 rotes Plättchen

$M = 530.50 \text{ g/mol}$   
 $b = 9.1640(4) \text{ \AA}$   
 $\beta = 99.521(6)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.726 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.80 \cdot 0.42 \cdot 0.23 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/n$   
 $c = 19.8720(14) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1112$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -17 \rightarrow 17$   
 36859 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.0000$   
 Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -11 \rightarrow 11$   
 36859 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$   
 $T_{min} = 0.9999$

$\theta = 1.67 \rightarrow 27.15^\circ$   
 $l = -25 \rightarrow 25$   
 18429 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 0.9999$

## Verfeinerung

36859 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0437$   
 $Goof(F^2) = 0.718$

0 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.1002$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.426 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

356 Parameter  
 $\Delta\rho_{min} = -0.363 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

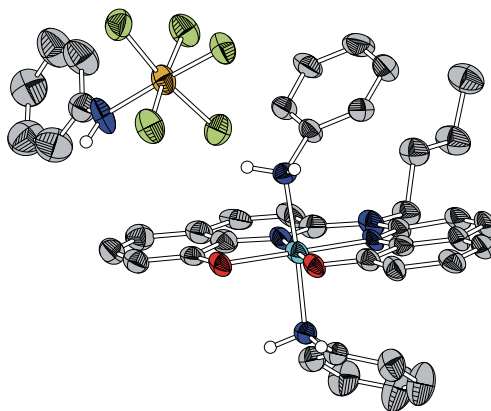
## Kommentar

Die Brückenfunktionalität  $N(CH_2)_2CH_3$  wurde mit einem Besetzungsverhältnis von 53:47 fehlgeordnet verfeinert. Zudem erfolgte die Verfeinerung der Gesamtstruktur als Zwilling (BASF = 0.54352).



# **[Co<sup>III</sup>(babhq)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>·[Co<sup>III</sup>(babhq)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Sb(NHPh)F<sub>5</sub>]]·4 THF**

MHV129 | Strukturlösung und Verfeinerung: Michael Elfferding



## Kristalldaten

C<sub>90</sub>H<sub>105</sub>Co<sub>2</sub>F<sub>11</sub>N<sub>11</sub>O<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>

$a = 15.7840(14) \text{ \AA}$

$\alpha = 71.185(7)^\circ$

$V = 4331.9(7) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.563 \text{ Mg/m}^3$

rotes Prisma

$M = 2607.34 \text{ g/mol}$

$b = 16.4490(13) \text{ \AA}$

$\beta = 83.762(7)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 1.080 \text{ mm}^{-1}$

$0.12 \cdot 0.09 \cdot 0.07 \text{ mm}^3$

triklin,  $P \bar{1}$

$c = 18.4500(18) \text{ \AA}$

$\gamma = 72.839(7)^\circ$

$F(000) = 1016$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -19 \rightarrow 19$

45901 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.1520$

keine Absorptionskorrektur

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -20 \rightarrow 20$

18326 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 99.9\%$

$\theta = 1.17 \rightarrow 26.80^\circ$

$l = -23 \rightarrow 23$

18326 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

## Verfeinerung

18326 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0741$

$\text{Goof}(F^2) = 0.753$

414 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert; amidisches NH wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.2233$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.164 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

1128 Parameter

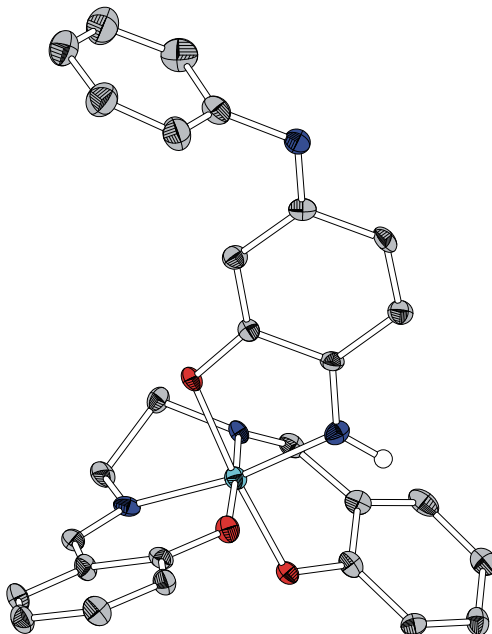
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.897 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Der Übersicht halber wurde in der ORTEP-Darstellung das zweite, in der asymmetrischen Einheit befindliche Molekül [Co<sup>III</sup>(babhq)(PhNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>] nicht abgebildet. In diesem wurde die am Brückenkopfstickstoffatom befindliche Butylgruppe fehlgeordnet verfeinert (Besetzungsverhältnis 69:31). Ebenso nicht abgebildet sind die vier in der asymmetrischen Einheit befindlichen THF-Moleküle. Auch für die Verfeinerung des SbF<sub>6</sub>-Anions wurde eine Fehlordnung verwendet (Besetzungsverhältnis 68:32), wobei die Atome mit der niedrigeren Besetzung nicht in der ORTEP-Darstellung abgebildet sind. Für die Verfeinerungen der Fehlordnungen wurden „sadi“, „isor“ und „dfix“ *restraints* sowie „eadp“ *constraints* verwendet. Das amidische Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert. Die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet und verfeinert.

# **[Co<sup>III</sup> (salen){6-imino-3-(phenylimino)cyclohexa-1,4-dienolato}- κN<sup>6</sup>,κO<sup>1</sup>]}·THF**

MHC470b | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## **Kristalldaten**

$C_{32}H_{31}CoN_4O_4$   
 $a = 9.8314(7) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2777.8(3) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.422 \text{ Mg/m}^3$   
 rot-schwarze Nadel

$M = 594.54 \text{ g/mol}$   
 $b = 14.5320(8) \text{ \AA}$   
 $\beta = 92.688(6)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.663 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.25 \cdot 0.04 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/c$   
 $c = 19.4642(14) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1240$

## **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -10 \rightarrow 10$   
 14752 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.0000$   
 Keine Absorptionskorrektur

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 $k = -17 \rightarrow 17$   
 14752 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.7\%$

$\theta = 1.74 \rightarrow 25.25^\circ$   
 $l = -23 \rightarrow 23$   
 6001 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

## **Verfeinerung**

14752 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0777$   
 $Goof(F^2) = 0.861$

0 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.1998$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.777 \text{ e\AA}^{-3}$

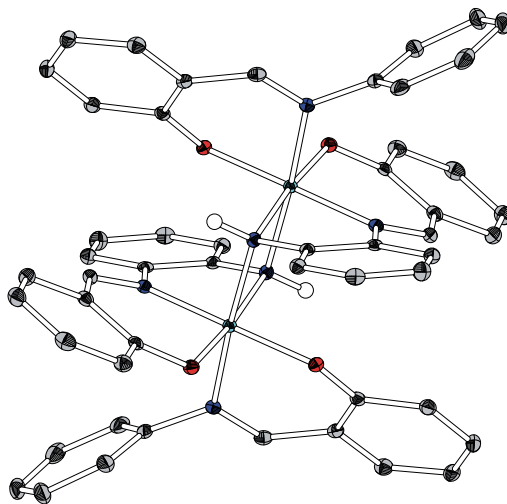
371 Parameter  
 $\Delta\rho_{min} = -0.664 \text{ e\AA}^{-3}$

## **Kommentar**

Neben der hier gezeigten Struktur befindet sich noch ein Molekül Tetrahydrofuran in der asymmetrischen Einheit. Dieses wurde für eine bessere Übersicht nicht abgebildet. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte als Zwilling (BASF = 0.34328).

# $[\text{Co}^{\text{III}}\{\text{N}-(o\text{-Amido})\text{-phenylsalicyliminato}\}-\kappa^2\text{N},\kappa\text{O}-(\text{N-Phenylsalicyl-} \text{iminato})-\kappa\text{N},\kappa\text{O}]_2 \cdot 2 \text{ PhNH}_2$

MHC545 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{CoN}_4\text{O}_2$   
 $a = 12.2552(7) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2540.7(2) \text{ \AA}^3$   
 $D_{\text{calc}} = 1.460 \text{ Mg/m}^3$   
 schwarzes Plättchen

$M = 558.51 \text{ g/mol}$   
 $b = 15.4887(6) \text{ \AA}$   
 $\beta = 92.343(4)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.714 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.24 \cdot 0.23 \cdot 0.11 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/n$   
 $c = 13.3964(7) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1160$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -15 \rightarrow 12$   
 12170 gemessene Reflexe  
 $R_{\text{int}} = 0.0387$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -17 \rightarrow 19$   
 5307 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 98.7\%$   
 $T_{\text{min}} = 0.8522$

$\theta = 2.01 \rightarrow 26.74^\circ$   
 $l = -16 \rightarrow 16$   
 3601 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{\text{max}} = 0.882$

## Verfeinerung

5307 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

1 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;  
 (N)H-Atome wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0309$   
 $\text{Goof}(F^2) = 0.860$

$wR_2 (I) = 0.0691$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.448 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

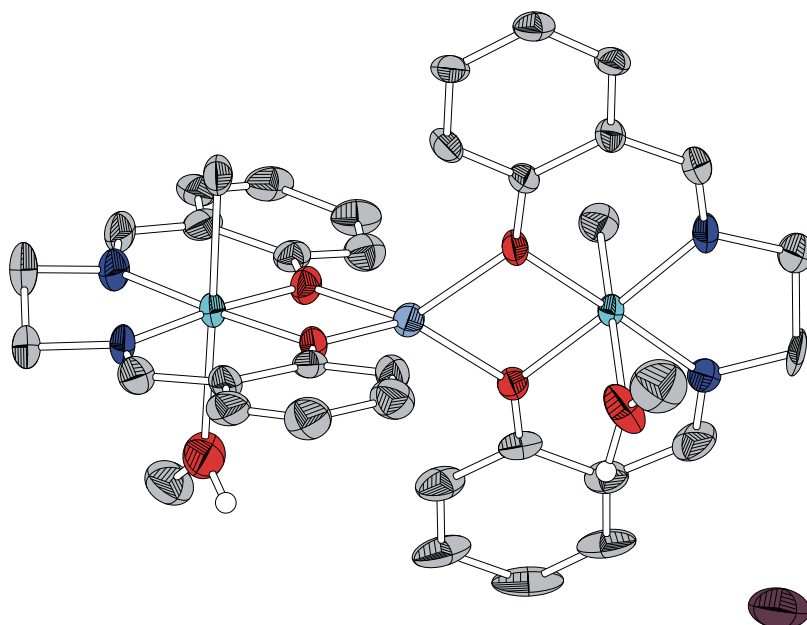
364 Parameter  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.452 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Neben der hier gezeigten Struktur befindet sich noch ein Molekül Anilin in der asymmetrischen Einheit. Dieses wurde für eine bessere Übersicht nicht abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält lediglich einen Komplex, der durch ein kristallographisches Inversionszentrum zum Dimer vervollständigt wird. Die Anilinprotonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und unter Anwendung von „sadi“ restraints verfeinert.

# [Li(CH<sub>3</sub>Co<sup>III</sup>(salen)CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]I

MHC280 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>Co<sub>2</sub>ILiN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

$a = 13.835(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 4043(2) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.443 \text{ Mg/m}^3$

rotes Plättchen

$M = 878.44 \text{ g/mol}$

$b = 13.979(5) \text{ \AA}$

$\beta = 96.134(5)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 1.629 \text{ mm}^{-1}$

$0.20 \cdot 0.20 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/n$

$c = 21.025(5) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1776$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -16 \rightarrow 17$

30488 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0876$

Absorptionskorrektur: Gaussian

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -17 \rightarrow 17$

8558 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$

$T_{\text{min}} = 0.7272$

$\theta = 1.68 \rightarrow 26.75^\circ$

$l = -26 \rightarrow 26$

4207 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9595$

## Verfeinerung

8558 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0919$

$\text{Goof}(F^2) = 0.994$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.2716$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 3.368 \text{ e\AA}^{-3}$

455 Parameter

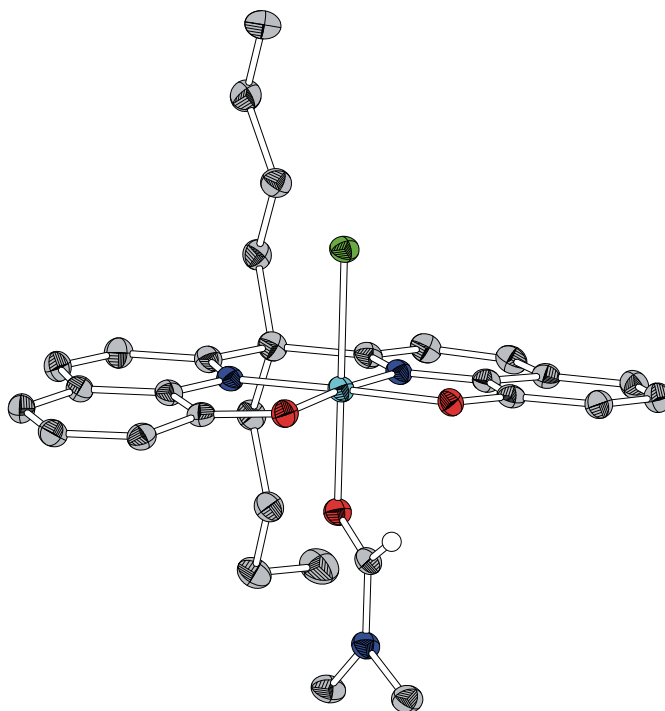
$\Delta\rho_{\text{min}} = -2.052 \text{ e\AA}^{-3}$

## Kommentar

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte unter Hilfestellung von Benjamin Oelkers. Die in der Struktur enthaltenen Lösungsmittelmoleküle (Tetrahydrofuran) konnten nicht befriedigend verfeinert werden und wurden daher mit dem Befehl SQUEEZE (PLATON-Programmpaket) entfernt.

**[Co<sup>III</sup>(nbhq)Cl(dmf)]**

MHC002 | Strukturlösung und Verfeinerung: Michael Elfferding

**Kristalldaten** $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{ClCoN}_3\text{O}_3$  $a = 10.8883(5) \text{ \AA}$  $\alpha = 90^\circ$  $V = 2747.1(2) \text{ \AA}^3$  $D_{\text{calc}} = 1.402 \text{ Mg/m}^3$ 

rotes Prisma

 $M = 579.99 \text{ g/mol}$  $b = 19.1388(8) \text{ \AA}$  $\beta = 101.396(4)^\circ$  $Z = 4$  $\mu = 0.759 \text{ mm}^{-1}$  $0.33 \cdot 0.21 \cdot 0.16 \text{ mm}^3$ monoklin,  $P 2_1/n$  $c = 13.4549(6) \text{ \AA}$  $\gamma = 90^\circ$  $F(000) = 1216$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$  $h = -12 \rightarrow 12$ 

30137 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1284$ 

Absorptionskorrektur: Multiscan

 $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$  $k = -22 \rightarrow 22$ 

4830 unabhängige Reflexe

 $C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$  $T_{\text{min}} = 0.7065$  $\theta = 1.88 \rightarrow 25.00^\circ$  $l = -15 \rightarrow 15$ 3306 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  $T_{\text{max}} = 1.0812$ **Verfeinerung**

4830 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

0 Restraints

351 Parameter

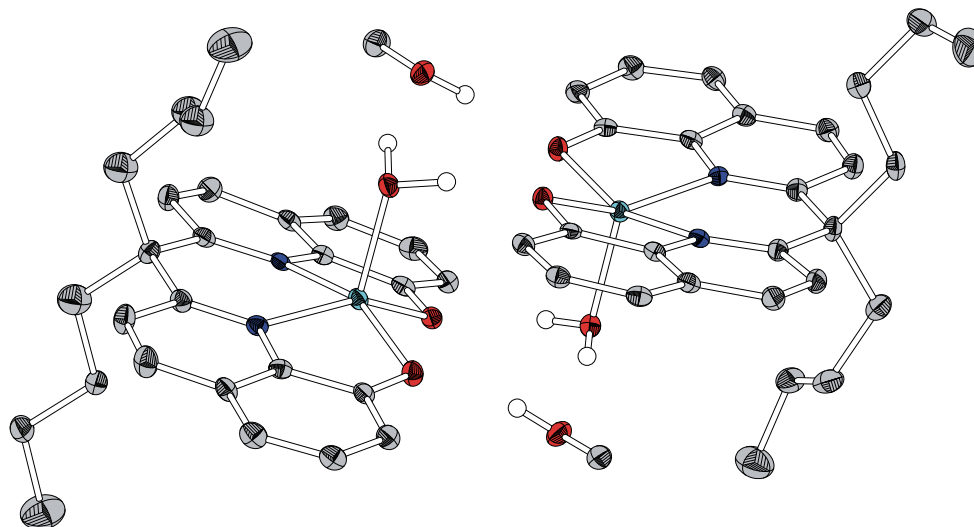
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

DMF-(C)H-Atom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0433$  $\text{Goof}(F^2) = 0.844$  $wR_2 (I) = 0.1019$  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.890 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.507 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

# [Co<sup>II</sup>(nbhq)(H<sub>2</sub>O)]·CH<sub>3</sub>OH

MHV045 | Strukturlösung und Verfeinerung: Michael Elfferding



## Kristalldaten

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

*a* = 20.4000(6) Å

*α* = 90°

*V* = 5014.0(3) Å<sup>3</sup>

*D*<sub>calc</sub> = 1.382 Mg/m<sup>3</sup>

braunes Prisma

*M* = 1043.00 g/mol

*b* = 10.9676(3) Å

*β* = 107.745(2)°

*Z* = 8

*μ* = 0.722 mm<sup>-1</sup>

0.30·0.15·0.06 mm<sup>3</sup>

monoklin, *P* 2<sub>1</sub>/*n*

*c* = 23.5295(7) Å

*γ* = 90°

*F*(000) = 2200

## Datensammlung

*T* = 100(2) K

*h* = -24 → 19

25473 gemessene Reflexe

*R*<sub>int</sub> = 0.0463

Absorptionskorrektur: Multiscan

*λ* = 0.71069 Å

*k* = -13 → 13

8788 unabhängige Reflexe

*C*<sub>(25.00°)</sub> = 99.7%

*T*<sub>min</sub> = 0.8126

*θ* = 1.58 → 25.00°

*l* = -27 → 27

5842 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*T*<sub>max</sub> = 0.9580

## Verfeinerung

8788 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> (vollst. Matrix)

*R*<sub>1</sub> (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0550

*Goof*(*F*<sup>2</sup>) = 1.119

153 Restraints

(C)H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert;

(O)H-Atome wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

*wR*<sub>2</sub> (*I*) = 0.1321

Δ*ρ*<sub>max</sub> = 2.181 e·Å<sup>-3</sup>

670 Parameter

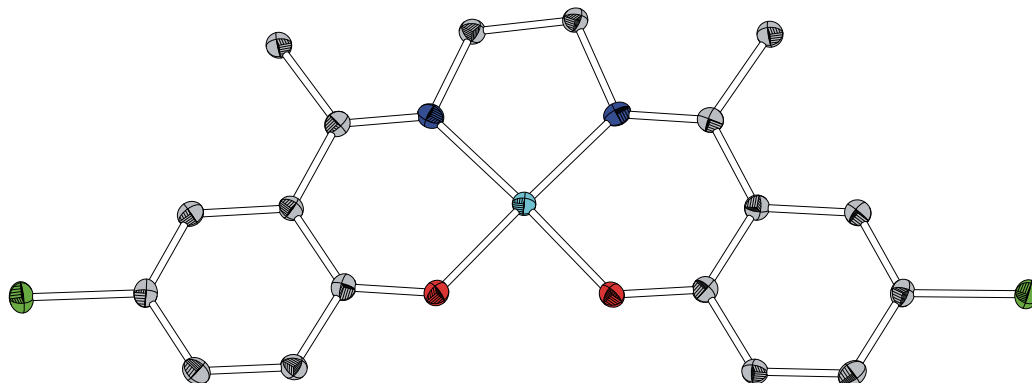
Δ*ρ*<sub>min</sub> = -1.960 e·Å<sup>-3</sup>

## Kommentar

Die Protonen an den Sauerstoffatomen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Eine Butyl-Gruppe scheint einer Fehlordnung zu unterliegen, die allerdings nicht physikalisch sinnvoll verfeinert werden konnte. Für die Verfeinerung ohne Fehlordnung wurden „sadi“-restraints verwendet.

# $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-CH}_3\text{-}p\text{-Cl-salen})]$

MHC203 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$

$a = 8.0729(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1627.30(12) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.723 \text{ Mg/m}^3$

rotes Plättchen

$M = 422.16 \text{ g/mol}$

$b = 23.5169(8) \text{ \AA}$

$\beta = 94.664(4)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 1.398 \text{ mm}^{-1}$

$0.15 \cdot 0.15 \cdot 0.04 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/c$

$c = 8.6000(4) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 860$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -10 \rightarrow 10$

21360 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0501$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -29 \rightarrow 29$

3447 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$

$T_{\text{min}} = 0.816$

$\theta = 1.73 \rightarrow 26.72^\circ$

$l = -10 \rightarrow 10$

2383 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9098$

## Verfeinerung

3447 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0276$

$\text{Goof}(F^2) = 0.828$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.0595$

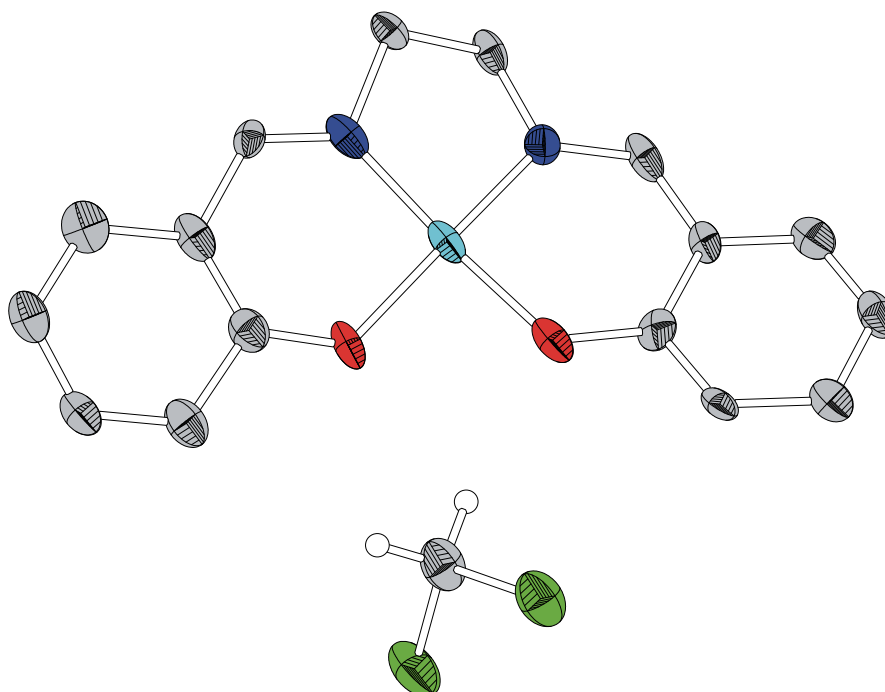
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.312 \text{ e\AA}^{-3}$

228 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.330 \text{ e\AA}^{-3}$

# **[Co<sup>II</sup>(salen)]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

MHC473b | Strukturlösung und Verfeinerung: Benjamin Oelkers



## **Kristalldaten**

$C_{17}H_{16}Cl_2CoN_2O_2$   
 $a = 11.344(2) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 853.1(3) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.597 \text{ Mg/m}^3$   
 rotes Plättchen

$M = 410.15 \text{ g/mol}$   
 $b = 6.6654(8) \text{ \AA}$   
 $\beta = 110.645(15)^\circ$   
 $Z = 2$   
 $\mu = 1.331 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.15 \cdot 0.03 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1$   
 $c = 12.056(2) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 418$

## **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -14 \rightarrow 14$   
 5434 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.1402$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 $k = -8 \rightarrow 7$   
 3338 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.6\%$   
 $T_{min} = 0.8837$

$\theta = 1.92 \rightarrow 26.71^\circ$   
 $l = -14 \rightarrow 15$   
 1338 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 1.0005$

## **Verfeinerung**

3338 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0954$   
 $Goof(F^2) = 0.955$

127 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.2075$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.975 \text{ e\AA}^{-3}$

218 Parameter  
 $\Delta\rho_{min} = -0.476 \text{ e\AA}^{-3}$

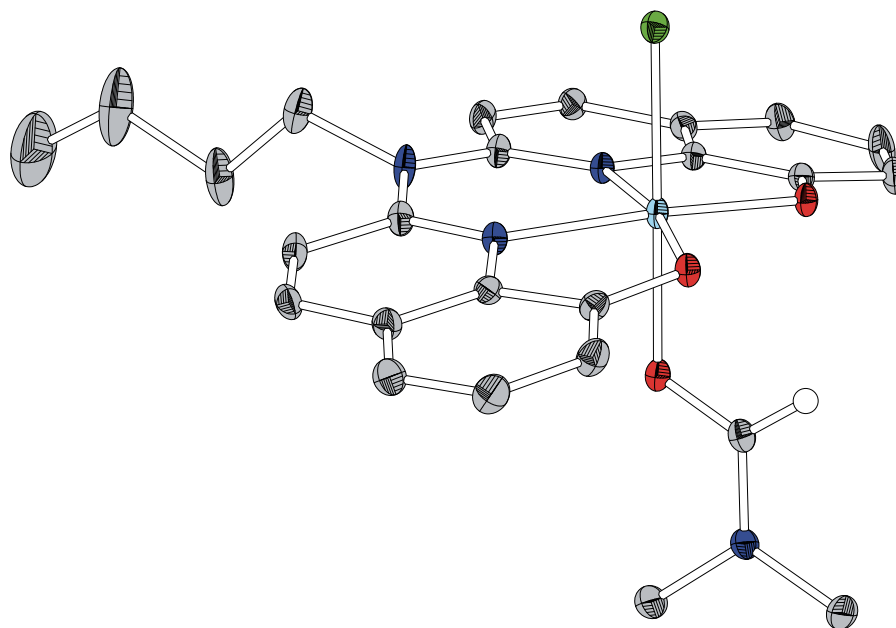
## **Kommentar**

Alle Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome wurden mit Hilfe von „isor“ restraints näherungsweise isotrop modelliert wurden.



# [Cr<sup>III</sup>(babhq)Cl(dmf)]·DMF

MHC437 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>ClCrN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>

$a = 9.8802(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2706.73(18) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.450 \text{ Mg/m}^3$

rot-grünes Prisma

$M = 591.04 \text{ g/mol}$

$b = 14.1274(4) \text{ \AA}$

$\beta = 94.197(3)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.566 \text{ mm}^{-1}$

$0.25 \cdot 0.21 \cdot 0.06 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/n$

$c = 19.4439(9) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1236$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -12 \rightarrow 11$

22018 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0465$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -16 \rightarrow 17$

5740 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$

$T_{\text{min}} = 0.8476$

$\theta = 1.78 \rightarrow 26.74^\circ$

$l = -24 \rightarrow 24$

3638 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9397$

## Verfeinerung

5740 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0452$

$\text{Goof}(F^2) = 0.892$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.1220$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.808 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

357 Parameter

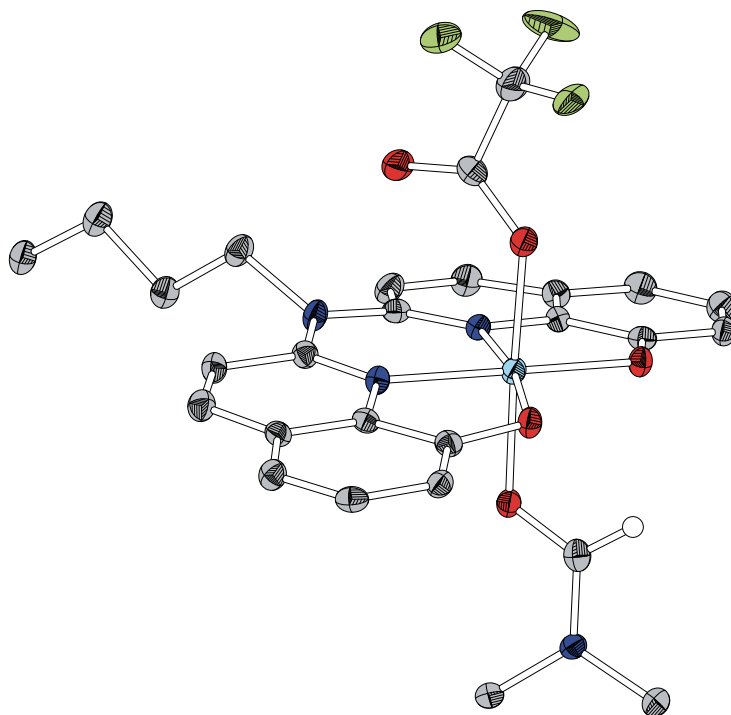
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.615 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Neben der hier gezeigten Struktur befindet sich noch ein Molekül Dimethylformamid in der asymmetrischen Einheit. Dieses wurde für eine bessere Übersicht nicht abgebildet.

# [Cr<sup>III</sup>(babhq)OC(O)CF<sub>3</sub>(dmf)]

MHV177 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$C_{27}H_{26}CrF_3N_4O_5$   
 $a = 12.2189(9) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2595.1(3) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.524 \text{ Mg/m}^3$   
 oranges Prisma

$M = 595.52 \text{ g/mol}$   
 $b = 13.6109(9) \text{ \AA}$   
 $\beta = 102.501(5)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.509 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.15 \cdot 0.09 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/c$   
 $c = 15.9826(11) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1228$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -15 \rightarrow 15$   
 19006 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.1021$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -17 \rightarrow 17$   
 5491 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$   
 $T_{min} = 0.8795$

$\theta = 1.71 \rightarrow 26.73^\circ$   
 $l = -18 \rightarrow 20$   
 2215 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 1.2122$

## Verfeinerung

5491 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0437$   
 $Goof(F^2) = 0.718$

90 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.1002$   
 $\Delta\rho_{max} = 0.426 \text{ e\AA}^{-3}$

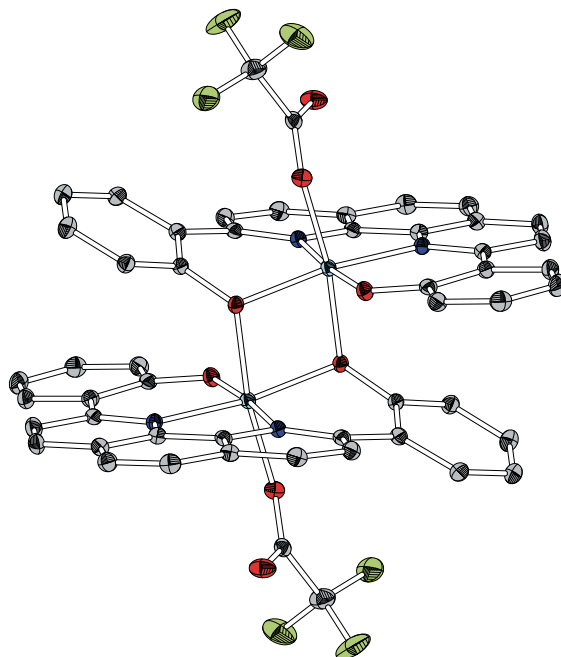
392 Parameter  
 $\Delta\rho_{min} = -0.363 \text{ e\AA}^{-3}$

## Kommentar

Die Fluoratome der CF<sub>3</sub>-Gruppe wurde mit einem Besetzungsverhältnis von 39:61 fehlgeordnet verfeinert. Weiter wurden für die Verfeinerung der CF<sub>3</sub>-Gruppe „sadi“, „simu“ und „isor“ restraints verwendet.

# [Cr<sup>III</sup>(bpphen)OC(O)CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·4 DMF

MHV178 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>CrF<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>  
 $a = 11.2256(4) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2978.10(17) \text{ \AA}^3$   
 $D_{\text{calc}} = 1.502 \text{ Mg/m}^3$   
 rotes Prisma

$M = 673.58 \text{ g/mol}$   
 $b = 24.1915(6) \text{ \AA}$   
 $\beta = 106.099(3)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.456 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.30 \cdot 0.18 \cdot 0.15 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/a$   
 $c = 11.4141(4) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1388$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -14 \rightarrow 14$   
 44521 gemessene Reflexe  
 $R_{\text{int}} = 0.0831$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -30 \rightarrow 30$   
 6247 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$   
 $T_{\text{min}} = 0.8754$

$\theta = 1.68 \rightarrow 26.61^\circ$   
 $l = -14 \rightarrow 14$   
 4522 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{\text{max}} = 0.9348$

## Verfeinerung

6247 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0433$   
 $\text{Goof}(F^2) = 0.987$

0 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.1122$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.924 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

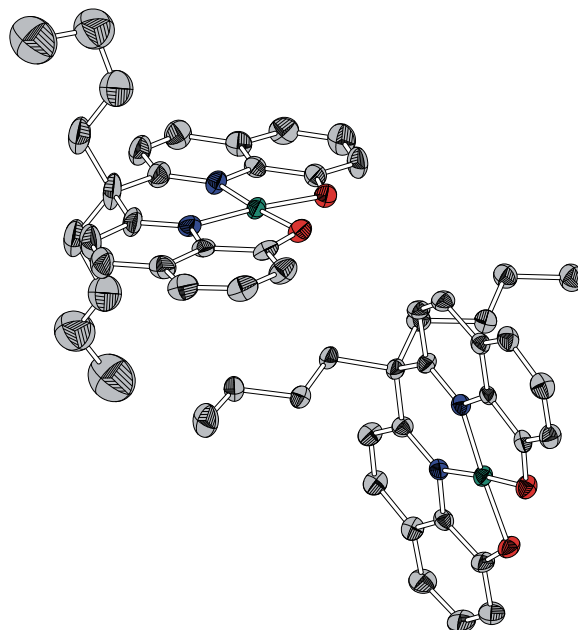
419 Parameter  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.506 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Die asymmetrische Einheit enthält lediglich einen Komplex, welcher durch ein kristallographisches Inversionszentrum zum Dimer vervollständigt wird. Zudem sind neben der Komplexverbindung zusätzlich zwei Moleküle Dimethylformamid enthalten. Diese wurden aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet.

# **[Ni<sup>III</sup>(nbhq)]·2 CH<sub>3</sub>OH**

MHV042 | Strukturlösung und Verfeinerung: Michael Elfferding



## Kristalldaten

C<sub>56</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

*a* = 12.8856(13) Å

*α* = 90°

*V* = 2552.4(4) Å<sup>3</sup>

*D*<sub>calc</sub> = 1.302 Mg/m<sup>3</sup>

rotes Prisma

*M* = 1000.48 g/mol

*b* = 13.8793(9) Å

*β* = 95.931(11)°

*Z* = 2

*μ* = 0.791 mm<sup>-1</sup>

0.30·0.27·0.24 mm<sup>3</sup>

monoklin, *P* 2<sub>1</sub>

*c* = 14.3484(13) Å

*γ* = 90°

*F*(000) = 1052

## Datensammlung

*T* = 100(2) K

*h* = -15 → 15

18554 gemessene Reflexe

*R*<sub>int</sub> = 0.1095

Absorptionskorrektur: Multiscan

*λ* = 0.71069 Å

*k* = -15 → 16

8256 unabhängige Reflexe

*C*<sub>(25.00°)</sub> = 100.0%

*T*<sub>min</sub> = 0.7247

*θ* = 2.02 → 25.00°

*l* = -17 → 17

4691 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*T*<sub>max</sub> = 0.9108

## Verfeinerung

8256 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> (vollst. Matrix)

*R*<sub>1</sub> (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0568

*Goof*(*F*<sup>2</sup>) = 0.845

106 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

*wR*<sub>2</sub> (*I*) = 0.1592

*Δρ*<sub>max</sub> = 0.856 e·Å<sup>-3</sup>

620 Parameter

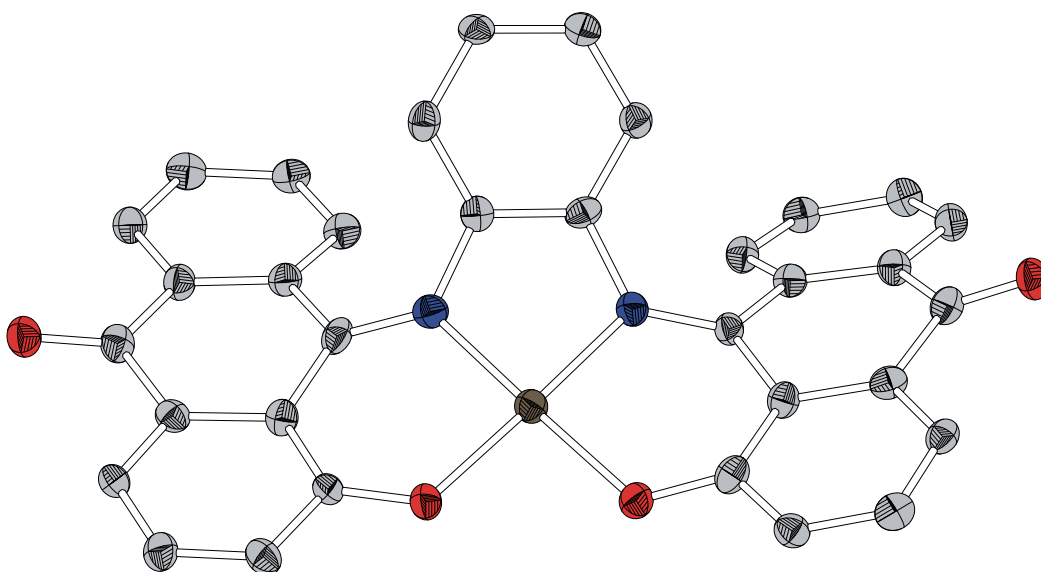
*Δρ*<sub>min</sub> = -0.577 e·Å<sup>-3</sup>

## Kommentar

In der asymmetrischen Einheit sind neben zwei Molekülen der Verbindung zusätzlich zwei Moleküle Methanol vorhanden, von denen eines mit einem Besetzungsverhältnis von 57:43 fehlgeordnet verfeinert wurde (Positionsfehlordnung des Sauerstoffatoms). Die sauerstoffgebundenen Protonen für das fehlgeordnete Molekül konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. Das Proton wurde in der angegebenen Summenformel dennoch mit angegeben. Für die Verfeinerung der Butyl-Gruppen am quartären Kohlenstoffatom wurden „sadi“ und „delu“ restraints sowie „eadp“ constraints verwendet.

# **[Pd<sup>II</sup>(anthraphen)]·THF**

MHC320 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## **Kristalldaten**

$C_{72}H_{44}N_4O_9Pd_2$

$a = 8.5717(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 2619.1(3) \text{ \AA}^3$

$D_{calc} = 1.676 \text{ Mg/m}^3$

grünes Prisma

$M = 1321.91 \text{ g/mol}$

$b = 27.879(2) \text{ \AA}$

$\beta = 127.457(3)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 0.760 \text{ mm}^{-1}$

$0.26 \cdot 0.08 \cdot 0.02 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/c$

$c = 13.8068(7) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1336$

## **Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -10 \rightarrow 10$

19831 gemessene Reflexe

$R_{int} = 0.1123$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$

$k = -35 \rightarrow 35$

5545 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 100.0\%$

$T_{min} = 0.8507$

$\theta = 1.46 \rightarrow 26.77^\circ$

$l = -16 \rightarrow 17$

2535 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{max} = 1.0825$

## **Verfeinerung**

5545 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0409$

$Goof(F^2) = 0.681$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.0813$

$\Delta\rho_{max} = 0.874 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

415 Parameter

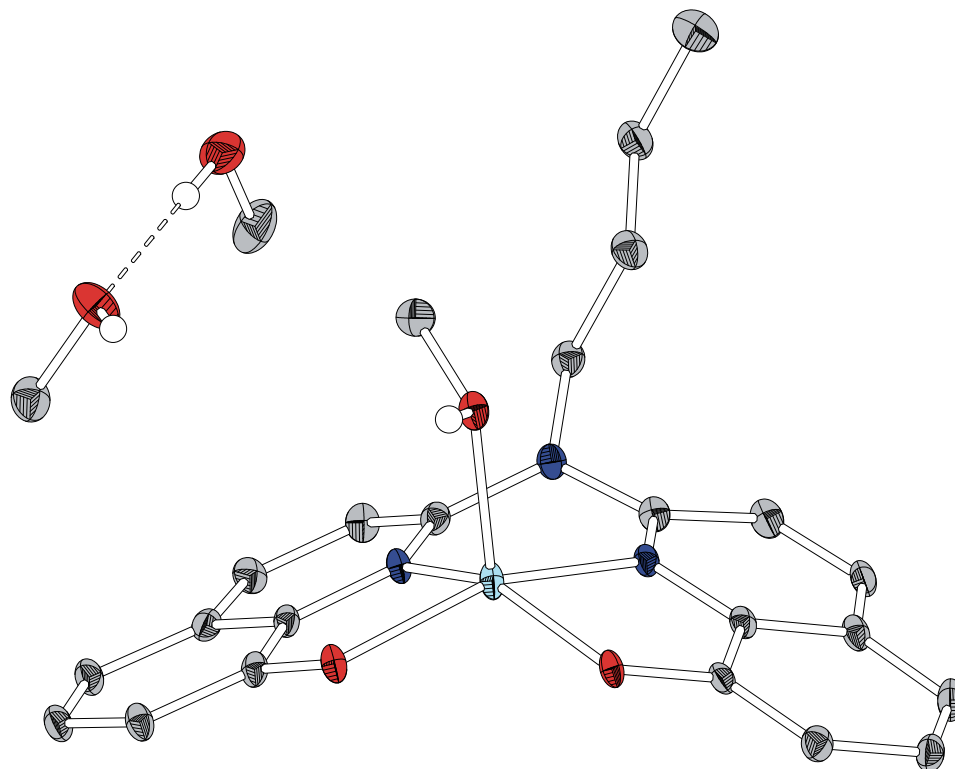
$\Delta\rho_{min} = -0.715 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## **Kommentar**

In der asymmetrischen Einheit ist neben einem Molekül [Pd(Anthraphen)] auch ein fehlgeordnetes Molekül Tetrahydrofuran enthalten. Dieses wurde aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

# [Zn<sup>II</sup>(babhq)CH<sub>3</sub>OH]·2 CH<sub>3</sub>OH

MHC485 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Zn  
 $a = 13.5366(8) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 2460.6(4) \text{ \AA}^3$   
 $D_{\text{calc}} = 1.401 \text{ Mg/m}^3$   
 hellgelbes Plättchen

$M = 518.90 \text{ g/mol}$   
 $b = 9.3828(14) \text{ \AA}$   
 $\beta = 93.974(5)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 1.038 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.40 \cdot 0.14 \cdot 0.08 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/n$   
 $c = 19.4198(14) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1088$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -17 \rightarrow 17$   
 13839 gemessene Reflexe  
 $R_{\text{int}} = 0.0868$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -11 \rightarrow 11$   
 5162 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 98.9\%$   
 $T_{\text{min}} = 0.7657$

$\theta = 1.78 \rightarrow 26.73^\circ$   
 $l = -24 \rightarrow 18$   
 2607 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{\text{max}} = 0.8891$

## Verfeinerung

5162 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

0 Restraints  
 317 Parameter  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 (O)H-Atom des koordinierenden Methanols wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert

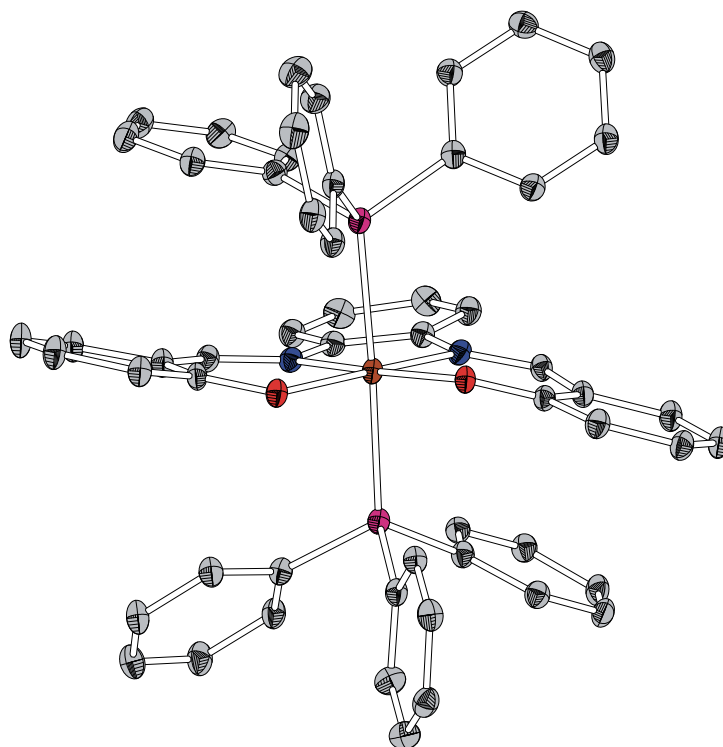
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0409$   
 $\text{Goof}(F^2) = 0.681$

$wR_2 (I) = 0.0813$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.874 \text{ e\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.715 \text{ e\AA}^{-3}$

# $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{salophen})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{THF}$

MHC249 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$   
 $a = 12.2324(4) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 4740.4(2) \text{ \AA}^3$   
 $D_{\text{calc}} = 1.418 \text{ Mg/m}^3$   
 schwarzes Plättchen

$M = 1012.05 \text{ g/mol}$   
 $b = 22.3726(5) \text{ \AA}$   
 $\beta = 109.163(2)^\circ$   
 $Z = 4$   
 $\mu = 0.449 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.46 \cdot 0.18 \cdot 0.08 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/c$   
 $c = 18.3378(6) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 1088$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -15 \rightarrow 15$   
 47960 gemessene Reflexe  
 $R_{\text{int}} = 0.0617$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   
 $k = -27 \rightarrow 28$   
 9994 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.2\%$   
 $T_{\text{min}} = 0.8201$

$\theta = 4.71 \rightarrow 26.77^\circ$   
 $l = -22 \rightarrow 23$   
 8121 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{\text{max}} = 0.9650$

## Verfeinerung

9994 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0518$   
 $\text{Goof}(F^2) = 1.102$

0 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.1199$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.894 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

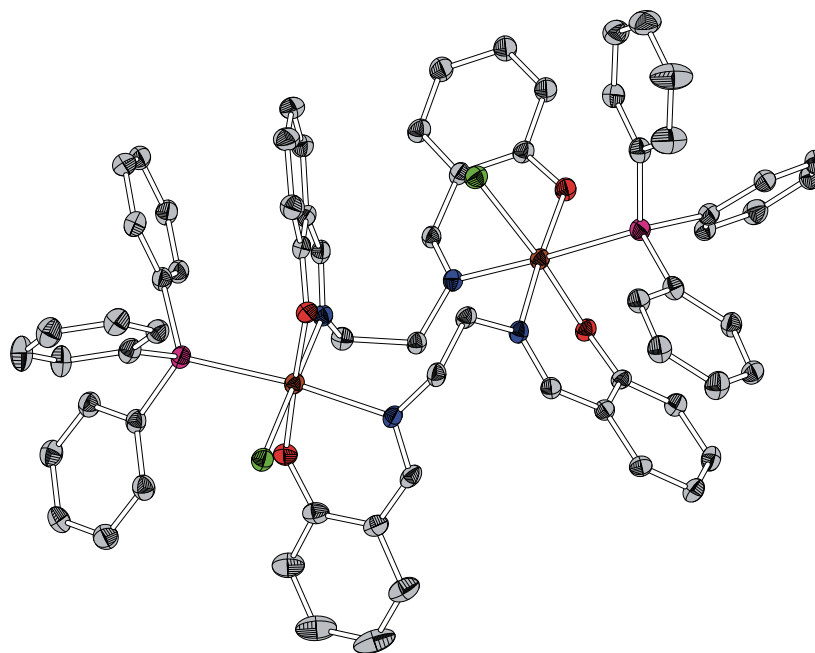
613 Parameter  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.016 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

## Kommentar

Neben der Komplexverbindung enthält die asymmetrische Einheit ein Molekül Tetrahydrofuran. Dieses ist aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet.

# **[Ru<sub>2</sub><sup>II</sup>(salen)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

MHC253 | Strukturlösung und Verfeinerung: Benjamin Oelkers



## Kristalldaten

C<sub>139</sub>H<sub>122</sub>Cl<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>

*a* = 14.3508(6) Å

*α* = 90.668(4)°

*V* = 3191.2(3) Å<sup>3</sup>

*D*<sub>calc</sub> = 1.517 Mg/m<sup>3</sup>

grünes Plättchen

*M* = 2915.11 g/mol

*b* = 15.2745(7) Å

*β* = 114.985(4)°

*Z* = 1

*μ* = 0.786 mm<sup>-1</sup>

0.21·0.16·0.09 mm<sup>3</sup>

triklin, *P* 1̄

*c* = 16.5782(9) Å

*γ* = 102.672(4)°

*F*(000) = 1482

## Datensammlung

*T* = 100(2) K

*h* = -18 → 18

29143 gemessene Reflexe

*R*<sub>int</sub> = 0.0896

Absorptionskorrektur: Gaussian

*λ* = 0.71073 Å

*k* = -19 → 16

13473 unabhängige Reflexe

*C*<sub>(25.00°)</sub> = 99.8%

*T*<sub>min</sub> = 0.8913

*θ* = 1.36 → 26.74°

*l* = -20 → 20

*T*<sub>max</sub> = 0.96

## Verfeinerung

13473 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup> (vollst. Matrix)

*R*<sub>1</sub> (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0518

*GooF*(*F*<sup>2</sup>) = 0.810

23 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

*wR*<sub>2</sub> (*I*) = 0.1248

*Δρ*<sub>max</sub> = 0.873 e·Å<sup>-3</sup>

793 Parameter

*Δρ*<sub>min</sub> = -1.595 e·Å<sup>-3</sup>

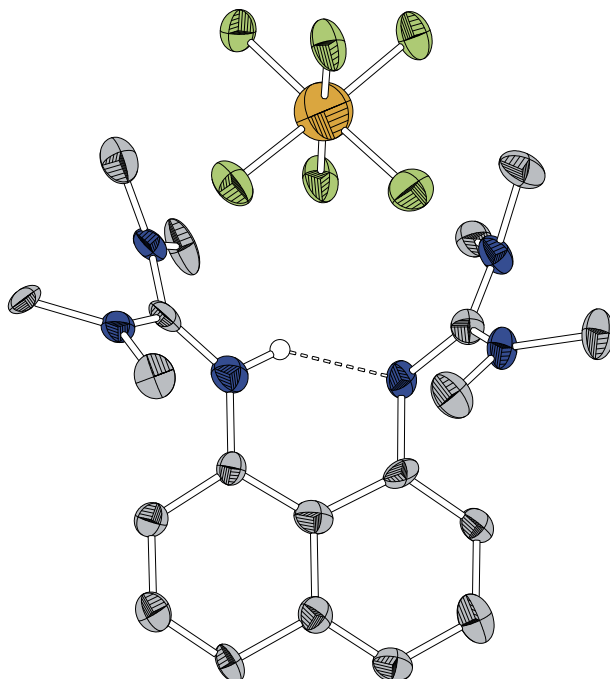
## Kommentar

Neben zwei der zweikernigen Komplexverbindung enthält die asymmetrische Einheit vier Moleküle Dichlormethan, welche aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet sind. Zwei Dichlormethanmolekül sind zudem fehlgeordnet und wurden unter Verwendung der *restraints* „isor“, „delu“ sowie „dfix“ verfeinert.



**[TMGN+H]SbF<sub>6</sub>**

MHC450 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer

**Kristalldaten**

$C_{20}H_{31}F_6N_4Sb$   
 $a = 8.763(3) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 90^\circ$   
 $V = 1209.2(7) \text{ \AA}^3$   
 $D_{calc} = 1.624 \text{ Mg/m}^3$   
 gelbes Prisma

$M = 591.26 \text{ g/mol}$   
 $b = 11.483(3) \text{ \AA}$   
 $\beta = 106.23(3)^\circ$   
 $Z = 2$   
 $\mu = 1.207 \text{ mm}^{-1}$   
 $0.24 \cdot 0.11 \cdot 0.10 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1$   
 $c = 12.515(5) \text{ \AA}$   
 $\gamma = 90^\circ$   
 $F(000) = 596$

**Datensammlung**

$T = 100(2) \text{ K}$   
 $h = -11 \rightarrow 11$   
 7245 gemessene Reflexe  
 $R_{int} = 0.1089$   
 Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$   
 $k = -14 \rightarrow 12$   
 4439 unabhängige Reflexe  
 $C_{(25.00^\circ)} = 99.8\%$   
 $T_{min} = 0.7007$

$\theta = 1.69 \rightarrow 26.85^\circ$   
 $l = -15 \rightarrow 15$   
 2180 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$   
 $T_{max} = 1.1812$

**Verfeinerung**

4439 Reflexe  
 Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)  
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0730$   
 $Goof(F^2) = 0.821$

1 Restraints  
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert  
 $wR_2 (I) = 0.1760$   
 $\Delta\rho_{max} = 1.314 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

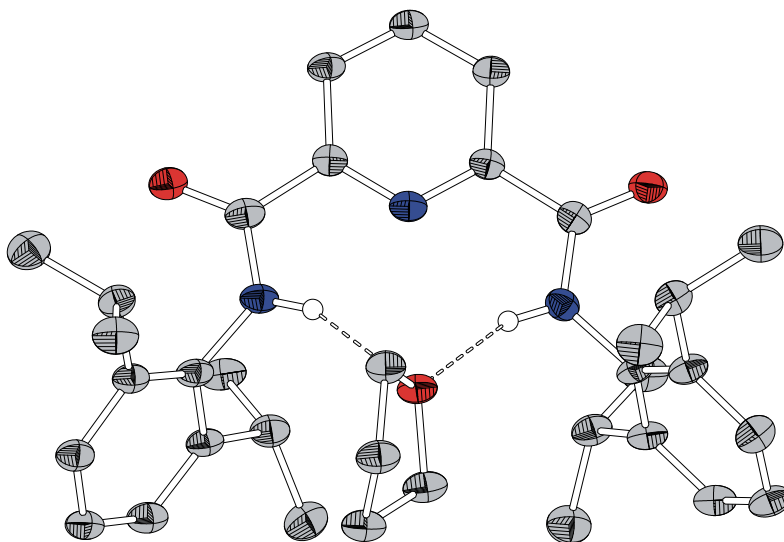
306 Parameter  
 $\Delta\rho_{min} = -1.628 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

**Kommentar**

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte unter Hilfestellung von Benjamin Oelkers. Das verbrückende (N)H-Atom konnte in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. Aufgrund der literaturbekannten Bindungsabstände für solche Protonenschwämme wurde dieses H-Atom am passenden Stickstoffatom für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.

# ***N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,6-pyridindicarboxamid·2 THF**

MHV194 | Strukturlösung und Verfeinerung: Marcus Harrer



## Kristalldaten

$C_{39}H_{55}N_3O_4$

$a = 8.3724(7) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 3554.1(5) \text{ \AA}^3$

$D_{calc} = 1.177 \text{ Mg/m}^3$

farblose Nadel

$M = 629.86 \text{ g/mol}$

$b = 30.0352(18) \text{ \AA}$

$\beta = 96.883(8)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.076 \text{ mm}^{-1}$

$0.09 \cdot 0.07 \cdot 0.01 \text{ mm}^3$

monoklin,  $P 2_1/a$

$c = 14.2361(15) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1368$

## Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -9 \rightarrow 9$

13948 gemessene Reflexe

$R_{int} = 0.0906$

Absorptionskorrektur: Multiscan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -33 \rightarrow 31$

5064 unabhängige Reflexe

$C_{(25.00^\circ)} = 99.2\%$

$T_{min} = 0.9932$

$\theta = 1.36 \rightarrow 23.25^\circ$

$l = -15 \rightarrow 15$

2045 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$

$T_{max} = 0.9992$

## Verfeinerung

5064 Reflexe

Verfeinerung gegen  $F^2$  (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0516$

$\text{Goof}(F^2) = 0.791$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I) = 0.1130$

$\Delta\rho_{max} = 0.164 \text{ e\AA}^{-3}$

423 Parameter

$\Delta\rho_{min} = -0.177 \text{ e\AA}^{-3}$

## Kommentar

Neben dem Pinzettenliganden enthält die asymmetrische Einheit zwei Moleküle Tetrahydrofuran, wobei ein Molekül aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet ist.

# 8.

## Literaturverzeichnis

- [1] E. V. Johnston, E. A. Karlsson, L. H. Tran, B. Åkermark, J. E. Bäckvall, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 3973-3976.
- [2] O. Sigouin, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 460-470.
- [3] C. Brinkmann, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [4] W. D. Shrader, J. Celebuski, S. J. Kline, D. Johnson, *Tetrahedron. Lett.* **1988**, 29, 1351-1354.
- [5] S. Storz, R. Marti, R. Meier, P. Nury, M. Roeder, K. Zhang, *Organic Process Research & Development* **2004**, 663-665.
- [6] CAS-Nummer: 70125-20-1 – Keine Literaturvorschrift zur Darstellung zu finden.
- [7] C. Morin, T. Besset, J.-C. Moutet, M. Fayolle, M. Bruckner, D. Limosin, K. Becker, E. Davioud-Charvet, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2008**, 6, 2731-2742.
- [8] K. Nakano, K. Kobayashi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10720-10723.
- [9] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, J. H. v. Lenthe, *Organometallics* **1990**, 9, 511-516.
- [10] T. Agapie, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2007**, 26, 2957-2959.
- [11] M. V. Gorelik, S. P. Titova, T. K. Gladysheva, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 1141-1146.
- [12] M. J. Plater, S. Kemp, E. Lattmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 971-979.
- [13] D. C. Powers, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14092-14103.
- [14] C. G. Krespan, B. E. Smart, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 320-326.
- [15] C. Srivanavit, D. G. Brow, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5777-5783.
- [16] P. Karmakar, T. Ghosh, D. Chakrabarty, S. Maiti, C. Bandyopadhyay, *Journal of Chemical Research* **2008**, 2008, 208-211.
- [17] D. Chen, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1026-1030.
- [18] A. Jacob, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [19] S. Routier, V. Joanny, A. Zaparucha, H. Vezin, J. P. Catteau, J. L. Bernier, C. Bailly, *J Chem Soc Perk T 2* **1998**, 863-868.
- [20] Y. Yamamoto, A. Miura, A. Kawamata, M. Miura, S. Takei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3489-3495.
- [21] Erstmalige Darstellung von T. Zimmermann, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**; betreut von M. Harrer.
- [22] B. Rhodes, S. Rowling, P. Tidswell, S. Woodward, S. M. Brown, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 375-384.

- [23] B. Purse, L. H. Tran, J. Piera, B. Åkermark, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7500-7503.
- [24] G. Costa, G. Mestroni, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1783-1784.
- [25] G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 187-194.
- [26] C. Floriani, M. Puppis, Calderaz.F, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 209-223.
- [27] A. Nishinaga, H. T., O. Hidekazu, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1751-1754.
- [28] CAS-Nummer: 91278-12-5.
- [29] C. Floriani, F. Calderazzo, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 946-953.
- [30] A. Bigotto, G. Costa, G. Mestroni, L. Nardin-Stefani, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, G. Tauzher, *Inorganica Chimica Acta, Reviews* **1970**, *4*, 41-49.
- [31] P. Coggon, A. T. McPhail, F. E. Mabbs, A. Richards, A. S. Thornley, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 3296-3303.
- [32] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, J. M. Gonçalves, A. L. R. Silva, P. C. F. C. Oliveira, B. Schröder, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 207-212.
- [33] H.-W. Heuer, R. Wehrmann, A. Elschner (Bayer AG), US 6294273 B1 (2001).
- [34] M. Dugal, D. Koch, G. Naberfeld, C. Six, in *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2 ed. (Ed.: B. Cornils), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [35] O. Bayer (IG Farbenindustrie AG), DE 728981 (1937).
- [36] BASF SE, Presse-Information P110/12 (17.01.2012).
- [37] F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 269-323.
- [38] G. Oertel, in *Kunststoff-Handbuch*, 7. *Polyurethane*, Hanser Verlag, München, **1993**.
- [39] *Chem. Week* **1977**, March 9.
- [40] R. Rosenthal, J. G. Zajacek (Atlantic Richfield Co), US 19750597106 (1976).
- [41] R. Tsumura, U. Takaki, A. Takeshi (Mitsui Toatsu Chemicals), DE 19762635490 (1977).
- [42] E. T. Shawl, H. S. Kesling Jr (Arco Chem Tech), US 19880266607 (1989).
- [43] F. L. Serrano Fernandez, B. Almuna Munoz, A. Padilla Polo, A. Orejon Alvarez, C. Claver Cabrero, S. Castillon Miranda, P. Salagre Carnero, A. Aghmiz (Repsol-Ypf), US 20070293696 (2007).
- [44] E. Stroefer, W. Mackenroth, M. Sohn, C. Knoesche, O. Schweers (BASF AG), WO 2008031755 (2008).
- [45] V. L. K. Valli, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 257-258.
- [46] D. C. D. Butler, H. Alper, *Chem. Commun.* **1998**, 2575-2576.
- [47] S. Lohmeyer, *Die speziellen Eigenschaften der Kunststoffe II*, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, **1995**.
- [48] S. Cenini, F. Ragaini, Editors, *Catalytic Reductive Carbonylation of Organic Nitro Compounds*, **1996**.
- [49] A. M. Tafesh, J. Weiguny, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2035-2052.
- [50] F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, A. Caselli, S. Fantauzzi, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 1479-1510.
- [51] F. Ragaini, S. Cenini, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *109*, 1-25.
- [52] F. Ragaini, *Dalton Trans.* **2009**, 6251-6266.
- [53] B. Gabriele, G. Salerno, M. Costa, in *Catalytic Carbonylation Reactions*, Vol. 18 (Ed.: M. Beller), Springer Berlin / Heidelberg, **2006**, pp. 239-272.
- [54] D. J. Diaz, A. K. Darko, L. McElwee-White, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4453-4465.
- [55] W. B. Hardy, R. P. Bennett (American Cyanamid Co.), DE 1237103 (1967).

- [56] W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 961-962.
- [57] W. B. Hardy, R. P. Bennett (American Cyanamid Co.), US 3461149 (1969).
- [58] H. Tietz, K. Unverferth, K. Schwetlick, *Z. Chem.* **1980**, 20, 411-412.
- [59] H. Tietz, K. Schwetlick, *Z. Chem.* **1985**, 25, 147-148.
- [60] S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 197-210.
- [61] S. B. Halligudi, R. V. Chaudhari, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, 23, 794-801.
- [62] G. P. Balabanov, Y. I. Dergunov, K. O. Khoshdurdyev, V. I. Manov-Yuvenskii, B. K. Nefedov, A. I. Rysikhin US 4207212 (1980).
- [63] B. K. Nefedov, V. I. Manov-Yuvenskii, Y. I. Dergunov, A. I. Rysikhin, A. L. Chimishkyan US 4267070 (1981).
- [64] H. Tietz, K. Unverferth, K. Schwetlick, *Z. Chem.* **1978**, 18, 217-218.
- [65] J. D. McClure, G. W. Conklin DE 2165355 (1972).
- [66] Y. Mizoguchi, S. Ono, T. Iwaisako (Asahi Chemical), US 3903125 (1975).
- [67] F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1316-1319.
- [68] B. K. Nefedov, V. I. Manov-Yuvenskii, K. O. Khoshdurdyev, *Russ. Chem. Bull.* **1978**, 27, 99-101.
- [69] V. I. Manov-Yuvenskii, B. A. Redoshkin, B. K. Nefedov, G. P. Belyaeva, *Russ. Chem. Bull.* **1980**, 29, 117-120.
- [70] S. Cenini, F. Ragaini, M. Pizzotti, F. Porta, G. Mestroni, E. Alessio, *J. Mol. Catal.* **1991**, 64, 179-190.
- [71] E. Drent (Shell), EP 224292 (1987).
- [72] L. V. Gorbunova, I. L. Knyazeva, E. A. Davydova, G. A. Abakumov, *Russ. Chem. Bull.* **1980**, 29, 761-764.
- [73] K. Unverferth, R. Hoentsch, K. Schwetlick, *J. Prakt. Chem.* **1979**, 321, 86-92.
- [74] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 457-496.
- [75] R. Ugo, R. Psaro, M. Pizzotti, P. Nardi, C. Dossi, A. Andreetta, G. Capparella, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 211-233.
- [76] H. A. Dieck, R. M. Laine, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2819-2822.
- [77] K. D. Kim, S. M. Lee, N. S. Cho, J. S. Oh, C. W. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal.* **1992**, 75, L1-L6.
- [78] J. S. Lee, C. W. Lee, S. M. Lee, K. H. Park, *J. Mol. Catal.* **1990**, 61, L15-L18.
- [79] J. S. Oh, S. M. Lee, J. K. Yeo, C. W. Lee, J. S. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1456-1461.
- [80] S. M. Lee, N. S. Cho, K. D. Kim, J. S. Oh, C. W. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal.* **1992**, 73, 43-49.
- [81] C. W. Lee, S. M. Lee, J. S. Oh, J. S. Lee, *Catal. Lett.* **1993**, 19, 217-222.
- [82] C. W. Lee, J. S. Lee, S. M. Lee, K. D. Kim, N. S. Cho, J. S. Oh, *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, 17-25.
- [83] E. Drent, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 661-669.
- [84] E. Alessio, G. Mestroni, *J. Mol. Catal.* **1984**, 26, 337-340.
- [85] E. Alessio, G. Mestroni, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 117-127.
- [86] A. Bontempi, E. Alessio, G. Chanos, G. Mestroni, *J. Mol. Catal.* **1987**, 42, 67-80.
- [87] P. Wehman, G. C. Dol, E. R. Moorman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. Fraanje, K. Goubitz, *Organometallics* **1994**, 13, 4856-4869.
- [88] E. Drent, P. W. N. M. Van Leeuwen (Shell), EP 86281 (1983).
- [89] E. Drent (Shell), EP 231045 (1987).
- [90] E. Drent, P. E. Prillwitz (Shell), EP 225673 (1987).

- [91] P. Leconte, F. Metz, A. Mortreux, J. A. Osborn, F. Paul, F. Petit, A. Pillot, *Chem. Commun.* **1990**, 1616-1617.
- [92] P. Wehman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Comm.* **1996**, 217-218.
- [93] R. Santi, A. M. Romano, F. Panella, G. Mestroni, A. Sessanta O Santi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, 144, 41-45.
- [94] Q. Yang, A. Robertson, H. Alper, *Org. Lett.* **2008**, 10, 5079-5082.
- [95] M. Gasperini, F. Ragaini, C. Cazzaniga, S. Cenini, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 105-120.
- [96] F. Ragaini, C. Cognolato, M. Gasperini, S. Cenini, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2992-2995; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2886-2889.
- [97] F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 63-71.
- [98] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, S. Fantauzzi, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 782-787.
- [99] M. Gasperini, F. Ragaini, C. Remondini, A. Caselli, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4517-4529.
- [100] P. Leconte, F. Metz (Rhône-Poulenc Chimie), EP 330591 (1989).
- [101] P. Wehman, L. Borst, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, 112, 23-36.
- [102] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, 204-205, 107-114.
- [103] R. Santi, A. M. Romano, F. Panella, C. Santini, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, 127, 95-99.
- [104] D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, 4, 231-250.
- [105] F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini, L. Arnera, A. Caselli, P. Macchi, N. Casati, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8064-8077.
- [106] F. Ferretti, F. Ragaini, R. Lariccia, E. Gallo, S. Cenini, *Organometallics* **2010**, 29, 1465-1471.
- [107] F. Shi, Q. Zhang, D. Li, Y. Deng, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5279-5288.
- [108] A. Sessanta o Santi, B. Milani, G. Mestroni, E. Zangrando, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 89-91.
- [109] N. Masciocchi, F. Ragaini, S. Cenini, A. Sironi, *Organometallics* **1998**, 17, 1052-1057.
- [110] F. Paul, J. Fischer, P. Ochsenbein, J. A. Osborn, *Organometallics* **1998**, 17, 2199-2206.
- [111] G. D. Smith, B. E. Hanson, J. S. Merola, F. J. Waller, *Organometallics* **1993**, 12, 568-570.
- [112] P. Giannoccaro, N. Ravasio, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, 243-248.
- [113] P. Giannoccaro, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 249-252.
- [114] E. Gallo, F. Ragaini, S. Cenini, F. Demartin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 190-195.
- [115] J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3792-3800.
- [116] S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, C. Crotti, *Dalton Trans.* **1985**, 163-168.
- [117] F. Demartin, M. Pizzotti, F. Porta, S. Cenini, *Dalton Trans.* **1987**, 605-608.
- [118] P. L. Bellon, S. Cenini, F. Demartin, M. Pizzotti, F. Porta, *Chem. Commun.* **1982**, 265-266.
- [119] S. J. Skoog, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11049-11060.

- [120] S. J. Skoog, J. P. Campbell, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1994**, *13*, 4137-4139.
- [121] J. D. Gargulak, M. D. Noirot, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1054-1055.
- [122] J. D. Gargulak, A. J. Berry, M. D. Noirot, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8933-8945.
- [123] H. Hoberg, J. Korff, *J. Organometal. Chem.* **1978**, *150*, C20-C22.
- [124] F. Paul, J. Fischer, P. Ochsenbein, J. A. Osborn, *C. R. Chim.* **2002**, *5*, 267-287.
- [125] F. Ragaini, S. Cenini, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *161*, 31-38.
- [126] P. Wehman, L. Borst, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. V. Leeuwen, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 13-22.
- [127] D. K. Mukherjee, C. R. Saha, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *193*, 41-50.
- [128] D. K. Mukherjee, C. R. Saha, *J. Catal.* **2002**, *210*, 255-262.
- [129] L.-J. Chen, F.-M. Mei, G.-X. Li, Y.-J. Xiang, *Kinet. Catal.* **2010**, *51*, 672-677.
- [130] L.-J. Chen, F.-M. Mei, G.-X. Li, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *98*, 99-105.
- [131] J. Sundermeyer, F.-M. Mei (Philipps-Universität Marburg), WO 2006131381 A1 (2006).
- [132] J. Sundermeyer, F.-M. Mei (Philipps-Universität Marburg), EP 1893563 B1 (2011).
- [133] W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 1-37.
- [134] G. Natta, P. Pino, R. Ercoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4496-4498.
- [135] Y. Y. Aliev, I. B. Romanova, L. K. Freidlin, *Uzbekskii Khimicheskii Zhurnal* **1961**, *5*, 54-65.
- [136] F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 293-296.
- [137] J. Tsuji, N. Iwamoto, *Chem. Comm.* **1966**, 380-380.
- [138] H. J. Scholl, A. Zenner (Bayer A.-G.), DE 2908250 (1980).
- [139] R. Becker, J. Grolig, C. Rasp (Bayer A.-G.), DE 2908251 (1980).
- [140] F. Merger, R. Platz, F. Towae 2910132 (1980).
- [141] S. Fukuoka, M. Chono (Asahi Chemical Industry Co.), EP 83096 (1983).
- [142] F. J. Waller (du Pont de Nemours), EP 195515 (1986).
- [143] S. Fukuoka, M. Chono, M. Kohno, *Chem. Commun.* **1984**, 399-400.
- [144] S. Fukuoka, M. Chono, M. Kohno, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1458-1460.
- [145] K. T. Li, Y. J. Peng, *J. Catal.* **1993**, *143*, 631-634.
- [146] E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *111*, 281-287.
- [147] A. Bassoli, B. Rindone, S. Tollari, F. Chioccare, *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 41-48.
- [148] F. Benedini, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 155-161.
- [149] F.-E. Hong, Chang, *Organometallics* **2004**, *23*, 718-729.
- [150] T. W. Leung, B. D. Dombek, *Chem. Commun.* **1992**, 205-206.
- [151] G. Maddinelli, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1987**, *39*, 71-77.
- [152] T. W. Leung, B. D. Dombek (Union Carbide Chemicals and Plastics Technology Corp), US 5194660 (1993).
- [153] G. Li, L. Chen, J. Bao, T. Li, F. Mei, *Appl. Catal., A* **2008**, *346*, 134-139.
- [154] A. Orejón, A. Castellanos, P. Salagre, S. Castillon, C. Claver, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 764-768.

- [155] A. Orejón, A. M. Masdeu-Bulto, P. Salagre, S. Castillon, C. Claver, A. Padilla, B. Almena, F. L. Serrano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8032-8036.
- [156] F.-M. Mei, L.-J. Chen, G.-X. Li, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 86-91.
- [157] P. Giannoccaro, C. F. Nobile, Mastroilli, N. Ravasio, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 251-258.
- [158] B. Chen, S. S. C. Chuang, *Green Chem.* **2003**, *5*, 484-489.
- [159] B. Chen, S. S. C. Chuang, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *195*, 37-45.
- [160] Y. L. Sheludyakov, V. A. Golodov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, *20*, 39-42.
- [161] S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, M. M. T. Khan, *J. Mol. Catal.* **1991**, *68*, 261-267.
- [162] S. A. R. Mulla, C. V. Rode, A. A. Kelkar, S. P. Gupte, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *122*, 103-109.
- [163] S. Kanagasabapathy, S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 1-6.
- [164] P. Giannoccaro, E. De Giglio, M. Gargano, M. Aresta, C. Ferragina, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *157*, 131-141.
- [165] K. V. Prasad, R. V. Chaudhari, *J. Catal.* **1994**, *145*, 204-215.
- [166] S. A. R. Mulla, S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1991**, *67*, L7-L10.
- [167] P. Giannoccaro, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 81-84.
- [168] P. Giannoccaro, C. F. Nobile, G. Moro, A. La Ginestra, C. Ferragina, M. A. Massucci, P. Patrono, *J. Mol. Catal.* **1989**, *53*, 349-357.
- [169] H. Alper, G. Vasapollo, F. W. Hartstock, M. Mlekuz, D. J. H. Smith, G. E. Morris, *Organometallics* **1987**, *6*, 2391-2393.
- [170] A. A. Kelkar, D. S. Kolhe, S. Kanagasabapathy, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 172-176.
- [171] S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 2069-2074.
- [172] H. Alper, F. W. Hartstock, *Chem. Commun.* **1985**, 1141-1142.
- [173] P. Giannoccaro, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 271-278.
- [174] F. W. Hartstock, D. G. Herrington, L. B. McMahon, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8761-8764.
- [175] B. Wan, S. Liao, D. Yu, *Appl. Catal., A* **1999**, *183*, 81-84.
- [176] B. Wan, S. Liao, D. Yu, *React. Funct. Polym.* **2000**, *45*, 55-59.
- [177] I. Pri-Bar, J. Schwartz, *J Org Chem* **1995**, *60*, 8124-8125.
- [178] B. Gabriele, R. Mancuso, G. Salerno, M. Costa, *Chem. Commun.* **2003**, 486-487.
- [179] B. Gabriele, G. Salerno, R. Mancuso, M. Costa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4741-4750.
- [180] K. Hiwatari, Y. Kayaki, K. Okita, T. Ukai, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 2237-2250.
- [181] S. Zheng, X. Peng, J. Liu, W. Sun, C. Xia, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 1471-1476.
- [182] S.-Z. Zheng, X.-G. Peng, J.-M. Liu, W. Sun, C.-G. Xia, *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1065-1068.
- [183] M. R. Didgikar, S. S. Joshi, S. P. Gupte, M. M. Diwakar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *334*, 20-28.
- [184] F. Shi, Y. Deng, *J. Catal.* **2002**, *211*, 548-551.
- [185] F. Shi, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2001**, 443-444.
- [186] B. Zhu, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14460-14461.
- [187] V. Macho, M. Harustiak, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, L155-L159.
- [188] E. H. Jeon, J. S. Lee, H. S. Kim, M. Cheong, *Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, 2007* **2007**, IEC-060.



- [189] H. S. Kim, Y. J. Kim, J. Y. Bae, S. J. Kim, M. S. Lah, C. S. Chin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2498-2504.
- [190] H. S. Kim, Y. J. Kim, H. Lee, K. Y. Park, C. Lee, C. S. Chin, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4476-4479; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4300-4303.
- [191] H. S. Kim, Y. J. Kim, H. Lee, S. D. Lee, C. S. Chin, *J. Catal.* **1999**, *184*, 526-534.
- [192] H. S. Kim, Y. J. Kim, H. Lee, K. Y. Park, C. S. Chin, *J. Catal.* **1998**, *176*, 264-266.
- [193] T. Yoshida, N. Kambe, S. Murai, N. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1793-1799.
- [194] N. Sonoda, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 699-706.
- [195] F. Shi, J. Peng, Y. Deng, *J. Catal.* **2003**, *219*, 372-375.
- [196] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *503*, 84-130.
- [197] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, *13*, 252-260.
- [198] M. Calvin, C. H. Barkelley, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2267-2273.
- [199] A. Jacob, S. Wershofen, S. Klein, J. Sundermeyer, F. Mei (Bayer MaterialScience A.-G.), WO 2009095164 (2009).
- [200] S. Wershofen, S. Klein, A. Jacob, J. Sundermeyer, F. Mei (Bayer MaterialScience A.-G.), DE 102008006881 (2009).
- [201] N. Sonoda, T. Yasuhara, K. Kondo, T. Ikeda, S. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6344-6344.
- [202] K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Chem. Lett.* **1972**, *1*, 373-374.
- [203] R. H. Bailes, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1886-1893.
- [204] F. Basolo, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 384-392.
- [205] L.-J. Chen, J. Bao, F.-M. Mei, G.-X. Li, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 658-663.
- [206] A. Nishinaga, T. Kondo, T. Matsuura, *Chem. Lett.* **1985**, 905-908.
- [207] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. ed., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [208] Q. B. Bao, A. L. Rheingold, T. B. Brill, *Organometallics* **1986**, *5*, 2259-2265.
- [209] C. Floriani, G. Fachinetti, *Trans. Met. Chem.* **1976**, *1*, 50-51.
- [210] B. B. Wayland, M. E. Abd-Elmageed, L. F. Mehne, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1456-1460.
- [211] F. Calderazzo, C. Floriani, J. J. Salzmänn, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1966**, *2*, 379-381.
- [212] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1069-1074.
- [213] M. Cesari, C. Neri, G. Perego, E. Perrotti, A. Zazzetta, *Chem. Commun.* **1970**, 276-277.
- [214] A. Nishinaga, T. Kondo, T. Matsuura, *Chem. Lett.* **1985**, 1319-1322.
- [215] G. A. Jeffrey, *An Introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press Inc., New York, **1997**.
- [216] G. Costa, G. Mestroni ((Snamprogetti SpA).), (1974).
- [217] G. Costa, G. Mestroni ((Snamprogetti SpA).), (1971).
- [218] G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 333-340.
- [219] G. Roewer, G. A. Shagisultanova, I. W. Wojakin, *J. Prakt. Chem.* **1977**, *319*, 1031-1035.
- [220] Dieser Versuch wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit zusammen mit Thomas Zimmermann durchgeführt und ausgewertet: T. Zimmermann, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**.

- [221] Methanex Corporation, *Technische Informationen und Sicherheitsmerkmale für den Umgang mit Methanol*, **2006**.
- [222] S. DeAngelis, E. Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. ChiesiVilla, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5995-6003.
- [223] D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, C15-C19.
- [224] G. Costa, G. Mestroni, G. Tauzher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 450-455.
- [225] M. Harrer, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [226] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706-716.
- [227] S. P. Gupte, A. B. Shivarkar, R. V. Chaudhari, *Chem. Commun.* **2001**, 2620-2621.
- [228] K. Nakamoto, M. Suzuki, T. Ishiguro, M. Kozuka, Y. Nishida, S. Kida, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2822-2824.
- [229] R. E. Hester, E. M. Nour, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 49-58.
- [230] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. ed., de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [231] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682-1693.
- [232] G. B. Gill, G. Pattenden, S. J. Reynolds, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1994**, 369-378.
- [233] D. J. Coveney, V. F. Patel, G. Pattenden, D. M. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 2721-2728.
- [234] G. B. Gill, G. Pattenden, S. J. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3229-3232.
- [235] V. F. Patel, G. Pattenden, D. M. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 2729-2734.
- [236] G. Pattenden, S. J. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 259-262.
- [237] G. Pattenden, S. J. Reynolds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 379-385.
- [238] R. Bacaloglu, C. A. Bunton, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2721-2723.
- [239] R. Bacaloglu, C. A. Bunton, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2725-2730.
- [240] F. Benedini, G. Galliani, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1963-1967.
- [241] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 335-341.
- [242] H. B. Burgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5065-5067.
- [243] F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 305-317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 299-311.
- [244] F. Calderazzo, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 30-36.
- [245] F. Calderazzo, K. Noack, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 118-125.
- [246] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2005**.
- [247] D. M. P. Mingos, *Comprehensive organometallic chemistry*, Elsevier, New York, **2007**.
- [248] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin, **2007**.
- [249] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [250] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1969**, 1248-1248.
- [251] D. Cummins, E. D. McKenzie, H. Milburn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 130-135.
- [252] K. Matsumoto, B. Saito, T. Katsuki, *Chem. Commun.* **2007**, 3619-3627.

- [253] G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1999-2007.
- [254] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 465-474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 417-426.
- [255] G. Roewer, D. Rehorek, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 566-572.
- [256] G. N. Schrauzer, R. J. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1505-1506.
- [257] C. Zenghelis, *Zeitschrift für Analytische Chemie* **1910**, *49*, 729-732.
- [258] M. Schütze, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1944**, *77*, 484-487.
- [259] C. Descamps, C. Coquelet, C. Bouallou, D. Richon, *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 1-7.
- [260] T. Katayama, T. Nitta, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1976**, *21*, 194-196.
- [261] [http://www.sandia.gov/matlsTechRef/chapters/8100TechRef\\_polymers.pdf](http://www.sandia.gov/matlsTechRef/chapters/8100TechRef_polymers.pdf), aufgerufen am 18.04.2012.
- [262] S. Cenini, C. Crotti, M. Pizzotti, F. Porta, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1243-1250.
- [263] E. Z. Zhuravlev, S. Y. Serukhina, I. I. Konstantinov, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1965**, *38*, 2775-2776.
- [264] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, 83 ed., CRC Press, Cleveland, **2002**.
- [265] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*, Academic Press, New York, **1970**.
- [266] W. E. Hatton, D. L. Hildenbrand, G. C. Sinke, D. R. Stull, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1962**, *7*, 229-231.
- [267] V. V. Simirsky, G. J. Kabo, M. L. Frenkel, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1987**, *19*, 1121-1127.
- [268] S-PACT GmbH, PEAXACT 3.0.10.
- [269] K. Dimroth, F. Kalk, G. Neubauer, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2058-2071.
- [270] K. Dimroth, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 385.
- [271] E. G. Samsel, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2450-2457.
- [272] J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 857-867.
- [273] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649-2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581-2590.
- [274] F. Marscheider-Weidemann, B. Hüsing, J. Weitkamp, in *12 Leitlinien der Green Chemistry* (Ed.: Umweltbundesamt), **2004**, pp. 1-153.
- [275] S. Patai, *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1975**.
- [276] P. K. Das, D. Das, A. K. De, *J. Indian Chem. Soc.* **1979**, *LVI*, 651-655.
- [277] W. Grünbein, A. Fojtik, A. Henglein, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1970**, *101*, 1243-1252.
- [278] L.-J. Fan, C. Wang, S.-C. Chang, Y.-w. Yang, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *477*, 111-120.
- [279] E. Laviron, A. Vallat, R. Meunier-Prest, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 427-435.
- [280] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.
- [281] *Polycarbonate*. In: *Thieme Römpp Online*. <http://www.roempp.com/prod/?ID=RD-16-03130> (09.07.2012).
- [282] K. Roth, *Chem. unserer Zeit* **2007**, *41*, 334-345.

- [283] <http://plasticker.de/preise/marktbericht2.php?j=12&mt=6&quelle=bvse> (09.07.2012).
- [284] A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951-976.
- [285] Y. Ono, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *155*, 133-166.
- [286] J. E. Hallgren, G. M. Lucas, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 135-139.
- [287] J. E. Hallgren, G. M. Lucas, R. O. Matthews, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 135-138.
- [288] J. E. Hallgren, R. O. Matthews, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 135-142.
- [289] A. Klausener, J.-D. Jentsch, in *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2 ed. (Ed.: B. Cornils), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [290] W. B. Kim, U. A. Joshi, J. S. Lee, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 1897-1914.
- [291] M. Goyal, R. Nagahata, J. i. Sugiyama, M. Asai, M. Ueda, K. Takeuchi, *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 29-31.
- [292] M. Goyal, R. Nagahata, J.-i. Sugiyama, M. Asai, M. Ueda, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *137*, 147-154.
- [293] A. Vavasori, L. Toniolo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *139*, 109-119.
- [294] A. Lapidus, S. Pirozhkov, V. Sukhov, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1113-1117.
- [295] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, *267*, 367-369.
- [296] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, T. Joußen, B. Korall, E. Dinjus, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344-1346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1312-1314.
- [297] M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165-168.
- [298] M. Stricker, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [299] A. Vavasori, L. Toniolo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *151*, 37-45.
- [300] M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1514-1539.
- [301] M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141-163.
- [302] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1969**, *7*, 287-292.
- [303] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromolekulare Chem.* **1969**, *130*, 210-220.
- [304] S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromolekulare Chem.* **1962**, *53*, 215-218.
- [305] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784-6806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [306] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577-7579.
- [307] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgod, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107-116.
- [308] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019.
- [309] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.
- [310] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2711-2714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599-2602.
- [311] E. N. Jacobsen, M. Tokunaga, J. F. Larrow WO 2000009463 A1 (2000).
- [312] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.
- [313] R. L. Paddock, S. B. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499.
- [314] W. J. Kruper, D. D. Dellar, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 725-727.

- [315] S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, A. B. Holmes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 303-308.
- [316] D.-Y. Rao, B. Li, R. Zhang, H. Wang, X.-B. Lu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2830-2836.
- [317] D. J. Darensbourg, J. L. Rodgers, R. M. Mackiewicz, A. L. Phelps, *Catal. Today* **2004**, *98*, 485-492.
- [318] Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5642-5645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5484-5487.
- [319] X.-B. Lu, Y. Wang, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3658-3661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3574-3577.
- [320] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7432-7435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7274-7277.
- [321] S. S, J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7416-7419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.
- [322] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586-7591.
- [323] [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/022040.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/022040.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0), aufgerufen am 31.05.2012.
- [324] A. Berkessel, M. Brandenburg, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4401-4404.
- [325] L. Jin, Y. Huang, H. Jing, T. Chang, P. Yan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1947-1953.
- [326] X.-B. Lu, B. Liang, Y.-J. Zhang, Y.-Z. Tian, Y.-M. Wang, C.-X. Bai, H. Wang, R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3732-3733.
- [327] J. Müller, C. Würtele, O. Walter, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7922-7924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7775-7777.
- [328] T. Gneuß, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [329] X. Zhang, Y.-B. Jia, X.-B. Lu, B. Li, H. Wang, L.-C. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6589-6592.
- [330] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2004**, 1622-1623.
- [331] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, D. R. Billodeaux, *Organometallics* **2005**, *24*, 144-148.
- [332] *Penicilline*. In: *Thieme Römpf Online*. <http://www.roempp.com/prod/?ID=RD-16-00773> (05.06.2012).
- [333] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [334] A. Fleming, *Brit. J. Exp. Path.* **1929**, *10*, 226-236.
- [335] W. Dürckheimer, J. Blumbach, R. Lattrell, K. H. Scheunemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 183-205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 180-202.
- [336] *Antibiotika*. In: *Thieme Römpf Online*. <http://www.roempp.com/prod/?ID=RD-01-02731> (05.06.2012).
- [337] R. P. Elander, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *61*, 385-392.
- [338] H. Bhandal, G. Pattenden, J. J. Russell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2299-2302.
- [339] V. F. Patel, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1451-1454.
- [340] D. J. Coveney, V. F. Patel, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5949-5952.
- [341] C. O. Dietrick-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5291-5294.
- [342] U. Lüning, M. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 643-645.

- [343] C. Deraeve, C. Boldron, A. Maraval, H. Mazarguil, H. Gornitzka, L. Vendier, M. Pitie, B. Meunier, *Chemistry* **2008**, *14*, 682-696.
- [344] B. R. Stockwell, J. S. Hardwick, J. K. Tong, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10662-10663.
- [345] I. N. Polyakova, Z. A. Starikova, V. K. Trunov, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1980**, *25*, 286-288.
- [346] H. Wang, H. Tomizawa, E. Miki, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *321*, 215-220.
- [347] Diese Synthesen wurden in Zusammenarbeit mit A. Jacob entwickelt. Die Ergebnisse wurden bereits hier veröffentlicht: A. Jacob, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [348] Basierend auf diesen Forschungsergebnissen ist in der Zwischenzeit eine eigenständige Arbeit unter anderem zur Reaktivität des Triflatsalzes entstanden und veröffentlicht: T. Gneuß, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [349] I. N. Polyakova, I. A. Teslya, Z. A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1982**, *27*, 301-303.
- [350] I. N. Polyakova, Z. A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1983**, *28*, 50-53.
- [351] [http://evans.harvard.edu/pdf/evans\\_pka\\_table.pdf](http://evans.harvard.edu/pdf/evans_pka_table.pdf), aufgerufen am 23.12.2011.
- [352] A. Streitwieser, Y.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11783-11786.
- [353] I. M. Kolthoff, J. M. K. Chantooni, H. Smagowski, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 1622-1628.
- [354] M. Oelgemoller, A. Haeuseler, M. Schmittel, A. G. Griesbeck, J. Lex, Y. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 676-686.
- [355] C. Prinzisky, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [356] A. Jacob, *Über die Synthese und Charakterisierung von H<sub>2</sub>(juglophen) und H<sub>2</sub>(anthraphen)*, **2010**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [357] E. W. Chia, A. N. Pearce, M. V. Berridge, L. Larsen, N. B. Perry, C. E. Sansom, C. A. Godfrey, L. R. Hanton, G.-L. Lu, M. Walton, W. A. Denny, V. L. Webb, B. R. Copp, J. L. Harper, *Biorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 9432-9442.
- [358] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford [u.a.], **1997**.
- [359] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualiardi, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [360] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
- [361] B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. D. Caro, C. Giacovazzo, S. Marchesini, H. N. Chapman, H. He, M. R. Howells, J. S. Wu, U. Weierstall, J. C. H. Spence, *Acta Cryst.* **2004**, *A60*, 331-338.
- [362] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Germany, **1997**.
- [363] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Section A* **1990**, *A46*, C34.
- [364] B. Oelkers, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [365] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**.







## **Erklärung**

gemäß § 10 Abs. 1c der Promotionsordnung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fachbereiche und des medizinischen Fachbereichs für seine mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächer der Philipps-Universität Marburg vom 15.07.2009.

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

***Katalytische Carbonylierungsreaktionen als nachhaltiger Zugang zu technisch interessanten Kohlensäurederivaten: Reaktionsmechanismen und Katalyse***

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuches oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den 20.09.2012